目　录

第一章 绪 论

晶体研究已有300多年历史，经历了晶体形态学、晶体结构学、晶体化学、准晶体学、纳米材料晶体化学、现代晶体化学的漫长发展过程，它是伴随着数学、物理学、化学、地质学、材料科学及测试分析技术和方法的发展而成长起来的。

1. 晶 体 学

晶体学作为一门科学出现，科学界公认始于17世纪中叶。丹麦斯泰诺（Steno N，1638～1686年）奠定了晶体学的基石，1669年，他提出了晶体的面角守恒定律，奠定了几何结晶学的基础。1688年，古列尔米尼（Guglielmini，1655～1710年）把面角守恒定律推广到多种晶体上。1749年，俄国罗蒙诺索夫（1711～1756年）创立了物质结构的微分子学说，从理论上阐明了面角守恒定律的实质。到1772年，法国得利（Del'lele R，1736～1790年）测量了500种矿物晶体的形态，写出了著名的《晶体形态学》，肯定了面角守恒定律的普遍性。从此，人们了解到晶体晶面的相对位置是每一种晶体的固有特征，而晶面的大小在很大程度上取决于晶体生长期间的物理化学条件。

1784年，法国阿维（Hauy R J，1743～1822年）提出了晶体均由无数具有多面体形状的分子平行堆砌而成，1801年发表著名的整数定律，从而解释了晶体外形与其内部结构的关系。他认为晶体是对称的，晶体的对称性不但为晶体外形所固有，同时也表现在晶体的物理性质上。

1809年，德国魏斯（Weiss C S，1780～1856年）根据晶体的面角测量数据进行晶体投影和理想形态的绘制，确定了晶体形态的对称定律：晶体只可能有1、2、3、4和6次旋转对称轴，而不可能有5次和高于6次的旋转对称轴存在。这为晶体对称分类奠定了基础。

1830年，德国黑塞尔（Hessel J F C，1796～1872年）推导出晶体的32种对称型（点群）。到1867年，俄国加多林（Gadolin A F，1828～1892年）又用数学方法推导出晶体的32种对称型。德国申弗利斯（Schoenflies，1835～1928年）创立了以他名字命名的对称型符号（Schoenflies符号），赫尔曼（Hermann）和莫

甘（Mauguin）创立了国际符号（HM 符号），从而完成了晶体宏观对称理论的总结。在对称理论迅速发展期间，魏斯还确定了晶带定律。魏斯和米勒（Miler W H，1801～1880 年）分别于 1818 年和 1839 年先后创立了用以表示晶面空间位置的魏斯符号和米勒符号。到 19 世纪末，由于晶体形态对称理论的迅速发展，整个几何结晶学理论达到了相当成熟的程度。

2. 晶体结构

19 世纪末到 20 世纪 70 年代，X 射线的发现与应用，使得晶体形态学进一步发展到晶体结构学，微观对称理论也日益成熟。晶体的结构被揭示出来，并在系统完成一大批晶体结构研究的基础上发展建立起了以研究晶体成分和晶体结构及其与物理化学性质关系为主要内容的学科，即晶体化学。

19 世纪中叶，在几何结晶学基础上，借助于几何学、群论方法以及化学、物理学发展所创造的条件，晶体构造理论得到了进一步发展。在阿维的晶体构造理论的启示下，19 世纪产生的空间点阵（或空间格子）构造理论，逐渐演化成为质点在空间规则排列的微观对称学说。1855 年，法国结晶学家布拉维（Bravais A，1811～1863 年）运用数学方法推导出晶体的 14 种空间格子，为晶体结构理论奠定了基础。但是，此理论只能说明晶系中对称最完全的晶类的对称，而不能解释对称较低的晶类的对称。

俄国费奥多罗夫（Fedorov，1853～1919 年）圆满地解决了晶体构造的几何理论，创立了平行六面体学说，提出了反映及反映滑移等新的对称变换，于 1889 年推导出晶体构造（无限图形）的一切可能的对称形式，即 230 种空间群，并发现了结晶学极限定律。此后，德国申弗利斯等分别推导出相同的 230 个空间群。晶体构造的空间几何理论日趋完善。

19 世纪末，晶体结构的几何理论已被许多学者所接受。1895 年，德国学者伦琴（Roentgen W C，1845～1923 年）发现了 X 射线。1909 年，德国学者劳厄（Laue M，1827～1960 年）提出了 X 射线通过晶体会出现干涉现象，并与弗里德里希（Friedrich）等用实验证明了晶体格子的客观性，劳厄等开创了晶体学研究的新时代。此后，法国学者布拉格父子（Bragg W H 和 Bragg W L）发表了第一个测定的氯化钠晶体结构，并在一个不长的时期内测定了许多晶体结构，而且改善了晶体结构测定的理论和实验技术，从而开拓了晶体结构研究的新领域。从 1909 年 X 射线通过晶体产生衍射效应的实验第一次获得成功以来，所有已知晶体结构的测定基本上都是用上述方法做出的。

自 1889 年费奥多罗夫推导出 230 个空间群之后，俄国舒布尼柯夫（1887～

1970 年）将对称理论向前推进了一步，1951 年提出正负对称型的概念，创立了对称理论的非对称学说。随后，扎莫扎也夫和别洛夫（1891 ~ 1982 年）根据正负对称型概念增加了晶体所可能有的对称形式，将费奥多罗夫 230 个空间群发展为 1651 个舒布尼柯夫黑白对称群。1956 年，别洛夫又提出多色对称理论的概念，并探讨了四维空间的对称问题。这些理论在晶体学、晶体化学、晶体物理学领域中得到广泛的应用。

现在，已可利用高分辨率透射电子显微镜来直接观察晶体的内部结构了。1932 年，德国鲁斯卡（Ruska）等试制出世界上第一台电子显微镜，在早期，人们主要是利用电子显微镜的放大能力，观察一些细微晶体的形态。后来在电子显微镜中安装了观察晶体的电子衍射图像装置，使人们在 20 世纪广泛运用电子衍射花样及显微图像来研究晶体的微细结构一类现象。1956 年，英国科学家门特（Menter）在酞菁铂晶体上观察到了晶面间距为 1.19nm 的（$20\bar{1}$）面的晶格像。逐步建立了高分辨成像理论，发展了高分辨透射电子显微镜。现在，它们的分辨率已优于 0.1nm。从而可以直接观察晶体中的晶格像、结构像，甚至于可以观察到晶体中的原子像。用 500kV 超高分辨电子显微镜拍摄的氯代酞菁铜晶体的分子像，清晰地显示出氯代酞菁铜的分子，并且在分子内可以看出铜原子像、氯原子像等。

X 射线衍射法是根据晶体试样中所有晶胞对 X 射线散射，以散射波叠加后得到的平均效应进行分析的。例如，$1mm^3$ 单晶试样中约有 10^{17} 个晶胞，测定晶体结构是根据 10^{17} 个晶胞的散射波总和来分析的，所以测得的结构只能是一种“平均结构”，也就是说，它是一种晶胞级上的“平均结果”。电子显微镜，尤其是高分辨电子显微镜则不同，它可以直接在 0.1nm 的分辨率上来观察和研究有关结构现象，结果真实地反映了晶胞级上的各种微细结构和微观现象。

自 20 世纪 70 年代以来，电子显微镜研究方法已经成为物质超微结构研究的基本方法。

3. 准晶结构

晶体对称理论诞生近两个世纪以来，一直排斥 5 次或 6 次以上对称轴存在。1984 年 10 月，肖特曼（Shechtman D）等在美国物理评论快报上发表的“长程定向有序而没有平移对称的金属相”一文中报道了 Mn-Al 合金中发现 5 次对称轴，整个科学界立刻为之震动。中国科学院郭可信等也于 1985 年春在 $(Ti_{1-x}, V_x)_2Ni$ $(x=0.1\sim0.3)$ 急冷合金中发现了具有 5 次对称的准晶，并用朗道相变理论解释准晶生长。从此，5 次对称轴作为 20 世纪 80 年代的重大科学发现载入科学史册。

准晶体科学，从此破土而出。

5 次旋转对称这个禁区被突破后，8、10、12 次旋转对称准晶相继被发现。这些准晶都属于二维准晶，在主轴方向呈周期性平移对称，而在与此轴垂直的二维平面上呈准周期分布对称。除了二维与三维准晶外，一维准晶也应存在。这是一种二维层在其法线方向的准周期堆垛结构，准晶的存在具有普遍性。

陈敬中等认为晶体和准晶体中共有 12 个晶系，其中晶体有 7 种晶系，准晶体有 5 种晶系；60 个点群，其中晶体有 32 种，准晶体有 28 种；89 种单形，其中晶体有 47 种，准晶体有 42 种。

准晶体的第一个模型产生于堆砌数学。Mackay A L 等于 1982 年提出了 Penrose 模型，后来根据 Penrose 模型计算出的衍射峰图与 Shechtman D 等（1984）的准晶结构研究结果很吻合。Shechtman D 等（1984）提出了二十面体的准晶结构是由无规则连接的二十面体原子团簇组成的，Stephens P W 等称其为准晶结构的二十面体玻璃模型。它消除了匹配规则的必要性，对准晶体生长提出了一个较合理的解释，无序现象很相似于衍射图中峰加宽显示的无序现象。尽管这种模型在推测衍射图方面获得较满意的效果，但在解释准晶体结构无序方面问题太多。无规堆砌模型综合了 Penrose 模型和二十面体玻璃模型中一些优点。认为 Penrose 模型的严格匹配规则并非必须遵守，只要在结构中没有间隙就可以不遵守那些规则。无序堆砌模型推测出非常完全的明锐衍射峰，就像其更有序的同类 Penrose 模型一样。

准晶结构的理论模型有 Penrose 模型、玻璃模型、无规堆砌模型和微粒分数维模型。

1992 年，陈敬中提出的“纳米微粒多重分数维准晶结构模型”更为符合凝聚态物理、分数维几何学、纳米科学、晶体结构和晶体化学等多种理论，是一种理想的准晶结构模型。作为特邀代表，陈敬中于 2002 年在法国国际准晶结构理论大会上以此为内容做了主题发言。

4. 晶体化学研究与发展

晶体化学，是研究晶体成分与晶体结构以及它们与晶体的物理、化学性质之间关系的科学。伴随着物理学、化学、晶体学、晶体结构、X 射线分析、电子显微分析、扫描隧道显微分析等的飞速发展，大量周期晶体结构测定完成，同时准周期、非周期结构、物质结构的缺陷、纳米材料结构等研究越来越深入，现代晶体化学已成为一门重要的基础科学。

现代晶体化学主要研究内容：从天然晶体结构研究，到合成晶体结构研究；

从单个晶体结构研究，到系列晶体结构研究；从矿物、金属、无机材料的晶体结构测定，到多元配合物的晶体结构测定；从单相晶体结构研究，到多相晶体结构相互关系研究；从静态晶体结构研究，到动态晶体结构研究；从理想晶体结构研究，到缺陷结构研究；从周期晶体结构研究，到准周期、非周期物质结构研究；从超微结构研究，到周期调制结构探索；从类质同象晶体结构研究，到同质多象晶体结构研究；从微米晶体结构研究，到纳米晶体结构研究；从实体晶体结构研究，到晶体空洞结构研究；从晶体结构图形表征，到拓扑结构表征；从晶体的物理、化学性质测定，到晶体结构中原子、分子、结构单位的量子物理、量子化学计算表征；从粉晶 X 射线物相分析，到单晶 X 射线分析，再到晶体的电子显微分析、扫描隧道显微分析和原子力显微分析。

5. 纳米材料晶体化学

人类对自然界的认识，始于宏观物体又溯源于微观原子、分子，然而对纳米微粒却缺乏深入的研究。人类认识客观世界，主要为两个层次：一是宏观领域，二是微观领域。在宏观领域和微观领域之间，存在着一片有待开拓的介观领域，也称为中等尺度领域。一些纳米科技涉及的并非纳米尺度，而是微米尺度上的结构，比纳米尺度大了 1 000 倍或更多。许多情况下，纳米科技是对纳米结构的基础研究，此类结构至少有一个维的尺度是 1nm 到几百纳米。

纳米微粒由两种组元构成：一是具有纳米尺度的颗粒，称为“颗粒组元”，它由颗粒中的所有原子构成；一是这些颗粒之间的分界面，称为“界面组元”。纳米固体颗粒极小，界面组元所占的比例显著增大。

纳米结构体系构筑方式可以分为两大类：一是人工纳米结构组装体系；二是纳米结构自组装体系和分子自组装体系。

纳米结构是以纳米为尺度的物质基本单元，这些单元按一定规律构筑或营造一种新的体系，它包括零维、一维、二维、三维、分维、多重分维体系。纳米物质单元包括纳米微粒、纳米管、纳米棒、纳米丝、纳米膜、团簇或人造原子以及纳米尺寸的孔洞。

纳米微粒、纳米固体和纳米结构材料的基本特性：①小尺寸效应；②表面与界面效应；③量子尺寸效应；④宏观量子隧道效应。纳米微粒、纳米固体和纳米结构材料等呈现出许多奇异的物理、化学性质。

纳米科技是在 1nm 至数百纳米范围内，研究物质的特性和相互作用（包括原子、分子操作）以及利用这些特性的多学科交叉的科学和技术。

纳米材料指三维空间尺度上至少有一维处于纳米量级或由它们作为基本单元

构成的材料。

纳米科技和纳米材料是具有下列几个关键特征的系统与材料：①必须至少有一个维具有从1nm到数百纳米的尺度；②设计过程必须体现微观的操作与控制能力，能够从根本上控制纳米尺寸结构的物理性质与化学性质；③能够组合起来形成更大的结构；④这种纳米结构可能具有优异的电学、光学、磁学、机械、化学等性能，至少是在理论上具备这样的性能，但不能理解为越小就越好；⑤把原子和分子按设计方案一个一个地排布起来，而这种原子、分子排布出的纳米结构必须具有可利用范围内的化学稳定性。

纳米微粒的制备有两种分类方案：①物理法、化学法、物理化学及生物化学方法；②气相法、液相法和固相法（高能球磨法）等。

通过对纳米微粒表面的物理、化学方法修饰，可以达到以下目的：①改善纳米粒子的分散性；②提高或控制微粒表面活性；③使微粒表面产生新的物理、化学、机械性能及新的功能；④改善纳米粒子与其他物质之间的相容性。

6. 物质结构对称性理论

对称性可定义为“变换中的不变性”。对称性理论，要从对称性的范围、对称性的尺度、简单对称性和复合对称性等方面来研究。准晶结构、分形结构、纳米结构、拓扑结构、团簇结构、空洞结构、反结构、记忆结构、全息结构、生物克隆等的对称基本特征反映出对称理论的新进展。

对称性的范围：变换中的不变性包括一切类型的对称性。政治经济学、材料科学、信息科学、工程技术、文学艺术、体育音乐等自然科学和社会科学的各个领域都具有不同特征的对称性。这些对称性的集合将是一个无限的总体。在研究过程中，同样有对称性、对称破缺、对称恢复及其相互关系等综合复杂的过程。

对称性的尺度：在讨论对称性问题时，除了注意对称性的范围外，还必须考虑研究问题的大小尺度，宏观、微观对称要素的差别，例如点群与空间群、晶胞和分子、人体外形对称与人体内部结构对称。

简单对称性和复合对称性：对称性理论表明，物质结构不仅存在着简单对称性，还常常以复合对称性表征。目前一些对称性研究比较注重简单对称性，而忽视了复合对称性特征。

物质结构的对称理论根据研究的领域范围和尺度大小，有时可从简单对称性讨论问题，有时则需要从复合对称性深入探讨。

对称性理论新进展：拓扑对称变换、幻数和团簇结构、空洞结构（反结

构)、记忆结构、全息结构与克隆技术。

现代对称性理论具有更广泛的内涵，包括了一切类型的对称性，涵盖自然科学（数学、物理、化学、生物学、地质学、天文学、材料科学、信息科学等）、社会科学（文学艺术、体育音乐、政治经济）、工程技术等各个领域。这些对称性的集合将是一个无限的总体。

在各个学科领域开展对称性规律研究是极为重要的!

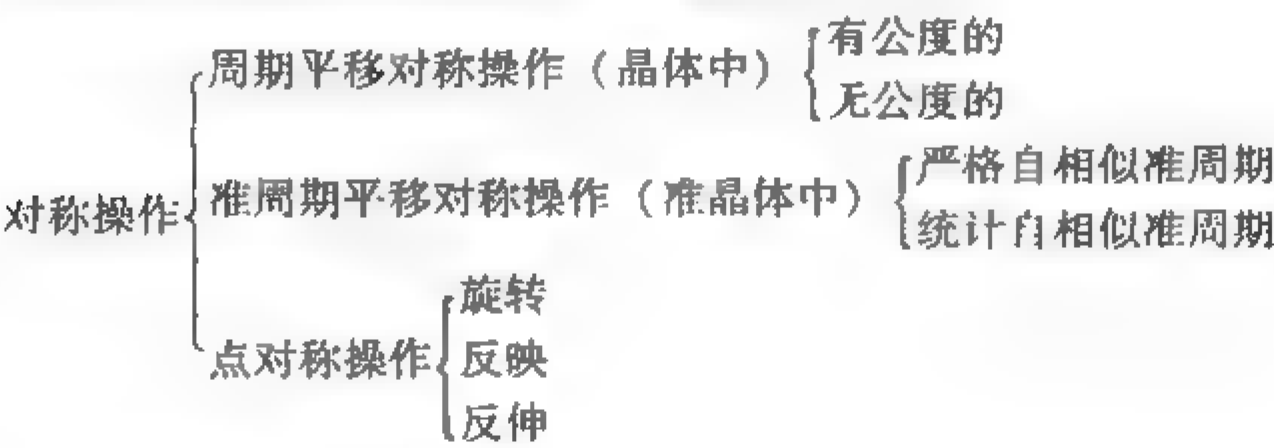


第二章　晶体几何学理论

对称性是一种有规律的重复，具有变化中的不变性，是自然科学中一个重要的基本概念。晶体就是指原子或分子在空间按一定规律重复排列构成的固体物质。晶体结构的基本特征是其中的质点在三维空间做规律的重复排列。晶体结构研究就是揭示晶体内部原子和分子在空间排列上的对称规律，这种规律只有在晶体结构中每个原子在空间相对位置揭示出来时才能得到完整证明。

1. 对 称 操 作

晶体学中的对称图形是通过对称操作来表征的。



1.1　平移对称

1.1.1　平移对称的概念

在传统晶体学中，平移对称仅仅是指周期的或有公度的平移对称，不承认5次或高于6次等旋转对称轴的存在，因为这些轴次与有公度的平移对称是不相容的。据此理论，俄国科学家费奥多罗夫于1889年完成了230个空间群的推导。

周期平移是晶体学中最基本的对称操作。它通过平移操作使晶体中的某个点或图形在某些晶体学方向上做有规律的周期重复。晶体结构正是周期性平移操作的结果。

图2.1表示了周期平移对称性。将图中的一个星形图案的中心作为原点 A，则图中的其他星形图案均可通过对位于 A 的星形图案的平移来获得。可以将图案从 A 平移至 B 和 G，也可将图案从 A 平移至 C 然后再平移至 F。

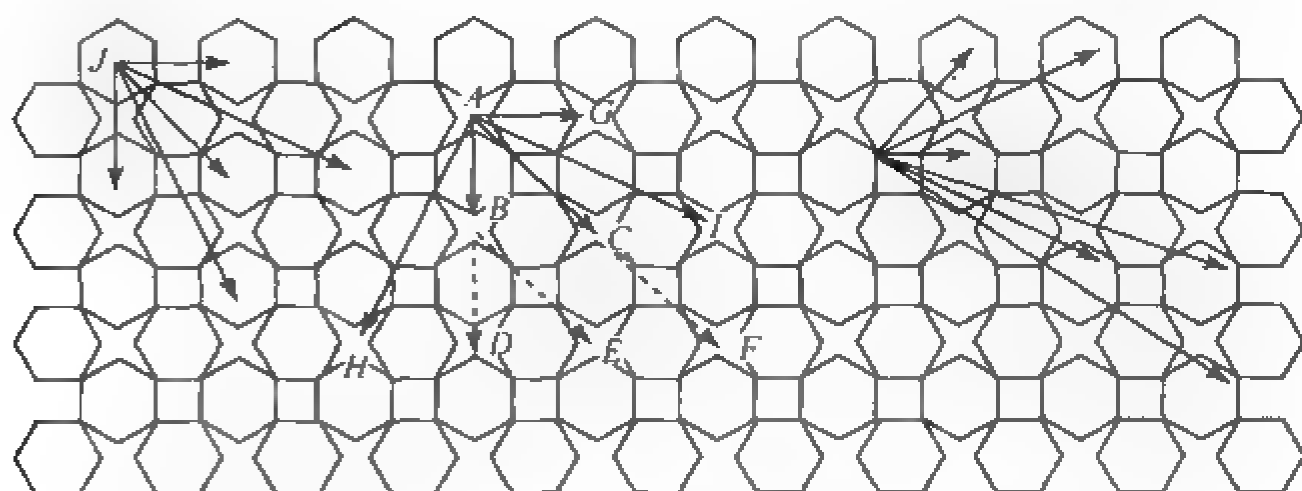


图 2.1　点阵平移的单位矢量的几种选择方法

1.1.2　空间点阵

在图 2.1 的单位平移中，有两个最短的矢量，如图 2.2 所示。原点的选择是任意的，任何图案的平移对称都可从图案的一点开始描述。如将图案抽象成一个点，通过上述的一套平移对称操作即可得到一套平面上点的集合，称为网格或二维点阵（图 2.3）。在空间三维情况下，称做空间格子或空间点阵，点阵中的每个点称为结点或点阵点。

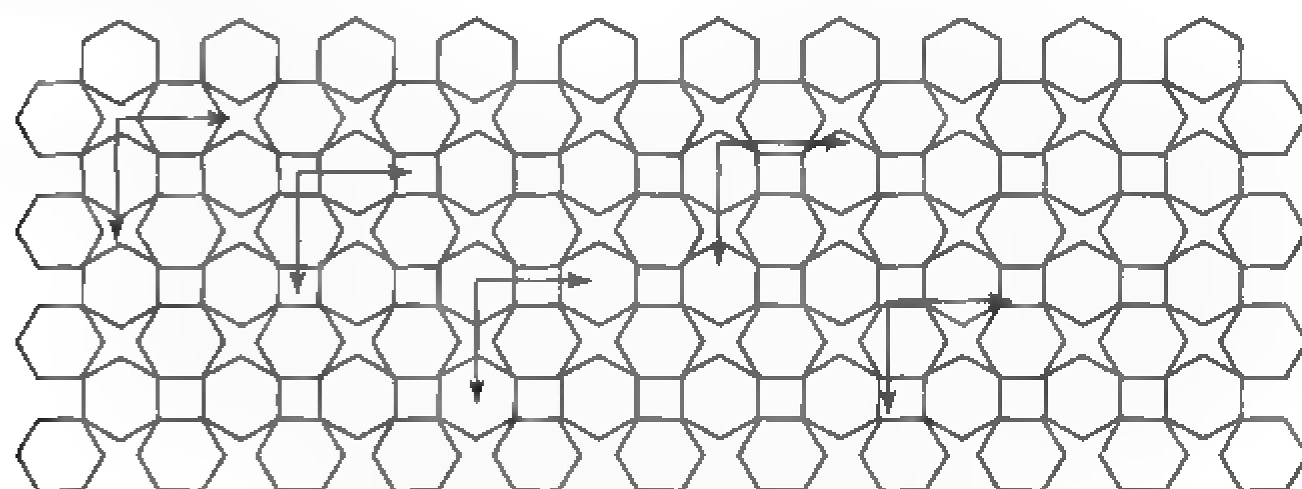


图 2.2　单位网格的原点的选择是任意的

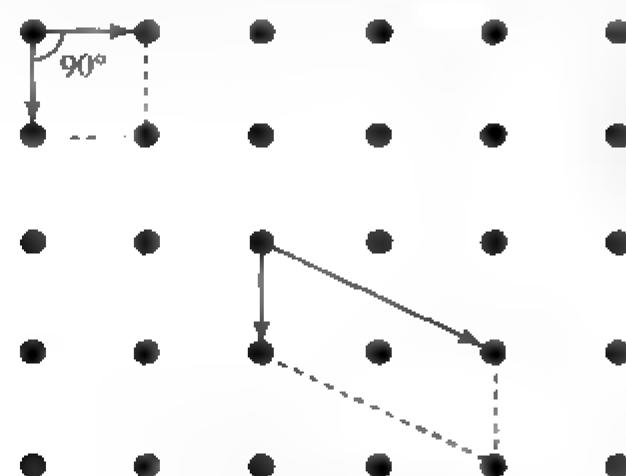


图 2.3　网格或二维点阵

由两个平移矢量限定的区域叫做单位网格。在三维空间中，由3个单位矢量所限定的体积叫做单位晶胞（图2.4）。单位网格是一个平行四边形，而单位晶胞则是一个平行六面体。

同一点阵可用不同的单位平移矢量组合来描述，如图2.1所示，既可用AG和AB这一对矢量，也可用AH和AI这一对矢量来描述。对于同一点阵来说，可有多种晶胞选取方式，通常将3个最短的不共面的单位平移矢量所限定的区域称为约化晶胞（简称约化胞）。

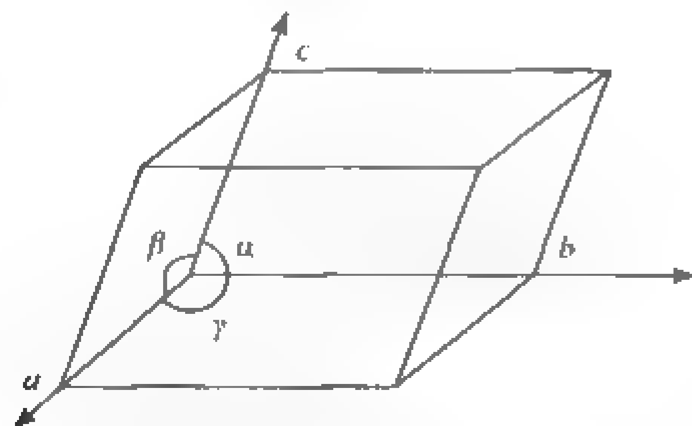


图2.4 三维点阵的单位晶胞

单位平移符号用t表示，对于二维点阵，一般用$\boldsymbol{a}$和$\boldsymbol{b}$这两个平移矢量及其夹角γ来描述单位网格。根据两个单位矢量所构成的平行四边形的形状，二维点阵可分为5种网格。

在三维点阵中，可用3个不共面的单位矢量$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$将三维点阵划分为平行六面体，平行六面体的顶点都落在点阵点上。这样的平行六面体称做单位晶胞。矢量$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$的长度（a、b、c）及其相互间的夹角α、β、γ称为点阵参数或晶胞参数，如图2.4所示。由图可以看出：

$$|\boldsymbol{a}|=a \quad \alpha=\sphericalangle(\boldsymbol{bc}) \quad |\boldsymbol{b}|=b \quad \beta=\sphericalangle(\boldsymbol{ca}) \quad |\boldsymbol{c}|=c \quad \gamma=\sphericalangle(\boldsymbol{ab})$$

根据矢量$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$，按右手定则选择晶体的坐标轴x、y、z，它们分别和矢量$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$平行。

$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$规定了空间点阵的一种素单位，通过平移对称操作即可形成该点阵的平移群，可用下式表示：

$$T_{mnp}=m\boldsymbol{a}+n\boldsymbol{b}+p\boldsymbol{c}$$

在传统晶体学中，m、n、p必须是整数。对晶胞内的平移对称操作而言，平移可与旋转或倒反操作结合起来形成螺旋轴及滑移面，此时平移周期可以是一个分数值（t/m）。上述两种平移统称有公度平移。

1.1.3 点阵中结点、行列及面网的指标

单位晶胞的原点及单位矢量$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$确定后，点阵中的任一点阵点、直线点

阵及平面点阵都可用一定的指标来标记确定的位置。

1）点阵点指标（结点符号）

一点阵点的坐标，可作从原点至该点的矢量 $\boldsymbol{r}$，并将 $\boldsymbol{r}$ 用单位向量 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 表示。若 $\boldsymbol{r}=u\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c}$，则该点阵点的指标即为 [[uvw]]。

点阵点指标表示的是空间点阵中任一点阵点坐标，分布在晶胞角顶上点的指标为整数。如图 2.5 所示，结点 A 的坐标为（1a，2b，0c），指标为 [[120]]；结点 B 的坐标为$\left(\frac{1}{2}a,\ \frac{1}{2}b,\ 0c\right)$，指标为$\left[\left[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}0\right]\right]$。

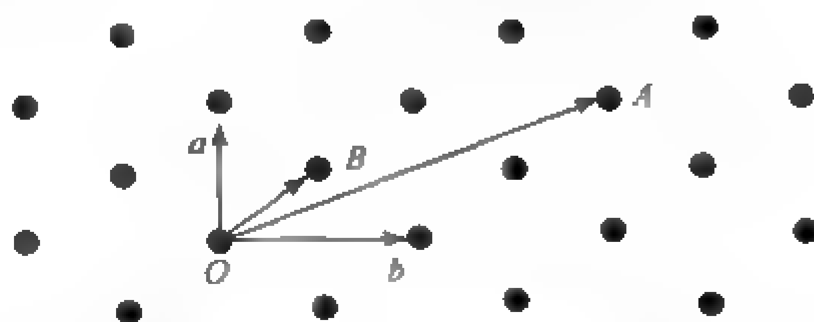


图 2.5　点阵点指标

2）直线点阵指标及晶棱指标 [uvw]

直线点阵指标及晶棱指标 [uvw] 又称为行列符号，用来表示某一直线点阵（行列）的方向。其中 u、v、w 是 3 个互质的整数，行列 [uvw] 的取向与矢量 $u\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c}$ 平行。在图 2.6 中，OA 的取向为 $1\boldsymbol{a}+1\boldsymbol{b}+1\boldsymbol{c}$，指标为 [111]，OB 取向为$\frac{1}{2}\boldsymbol{a}+0\boldsymbol{b}+1\boldsymbol{c}$，指标为 [102]；OC 取向为 $-\frac{2}{3}\boldsymbol{a}+1\boldsymbol{b}+1\boldsymbol{c}$，指标为 [$\bar{2}$33]。晶体外形上的晶棱符号与和它平行的行列符号相同。

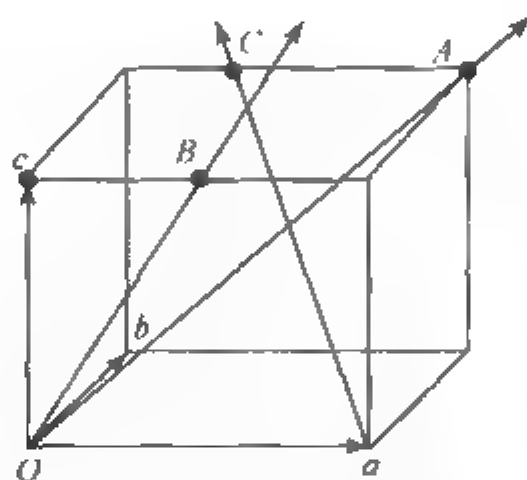


图 2.6　直线点阵指标

3）平面点阵指标（面网符号）(hkl)

空间点阵可划分为一族平行且等距的平面点阵，要描述这组平面，需要知道

这组平面对坐标的取向以及各相邻平面间距离。为此，就要确定该组平面中与原点距离最近的平面对坐标轴的取向及这个平面到原点的距离。

面网符号采用米氏符号（*hkl*）形式，*h*、*k*、*l* 是平面在晶轴上的分数截距的倒数。米氏符号为（*hkl*）的面网在晶轴平面上的截距为 a/h、b/k、c/l，见图 2.7（a），其分数截距为 $1/h$、$1/k$、$1/l$。以图 2.7（b）为例，平面在 3 个轴上的分数截距为 $a/2$、$3b/4$、$1c$，其截距的倒数分别为 2、4/3、1，它们的互质为 6、4、3，故与此面平行的等间距的平面族的面网指标（*hkl*）为（643）。

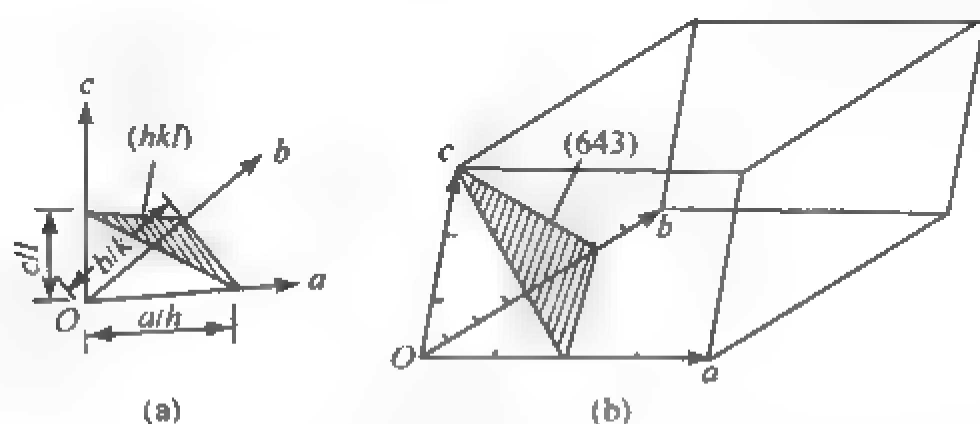


图 2.7 面网符号

晶体的每个晶面都和一组平面点阵平行，可用（*hkl*）作为与该平面点阵平行的晶面的指标。但是，面网符号与晶面的米氏符号是有差别的，晶面的米氏符号中的指数总是化简为最简单的整数，且相互平行的晶面的米氏符号中的指数总是相同的，它只有取向的意义，而面网不仅有确定的方向，还有确定的位置。在面网符号中，*h*、*k*、*l* 之间可有公因子 *n*（即不是最简单的整数比）。当 *n* 不同时，其面网间距也就不同。如图 2.8（a）~（c）所示，对于平面 *B*，它在晶轴上的截距分别为∞、$\frac{1}{2}b$、∞，则截距倒数的互质整数比为 0：2：0，面网符号（*hkl*）是（020）；平面 *A* 在晶轴上的截距是∞、1*b*、∞，则截距倒数的互质整数比为 0：1：0，因此其面网符号（*hkl*）即为（010）。

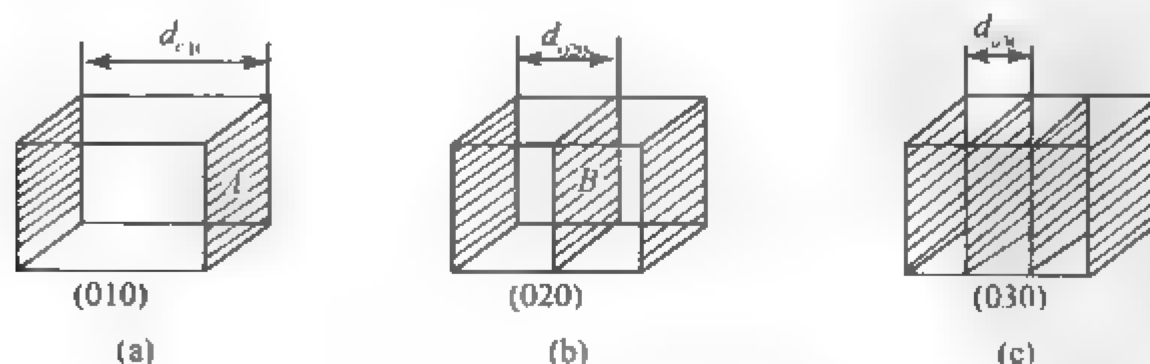


图 2.8 平面点阵指标

由图2 8 可以看出，从原点至平面 A 的距离与从原点至平面 B 的距离是不同的。用 d_{hkl} 表示某一组面网的相邻面网之间的面网间距，由图可以看出，$d_{020}=\frac{1}{2}d_{010}$。对于（$nh$，$nk$，$nl$）的面网，其面网间距为 $d_{nh,nk,nl}=\frac{1}{n}d_{hkl}$。

1.2　旋转对称

旋转对称操作是指一个点和基本图案围绕一个轴的重复。基本图案围绕轴旋转一定角度后可使相等部分重复。旋转一周间隔180°、120°、90°、60°重复，相应轴称为2、3、4、6次旋转轴。一个角度间隔 α 就与一个 n 次的旋转轴相对应，$n=360°/\alpha$。n 常称为旋转轴的轴次，α 则称为基转角。

在传统晶体学中，有公度的平移对称性严格地将旋转轴的轴次限制在5种，即1、2、3、4、6次旋转轴，几何证明如图2.9所示。

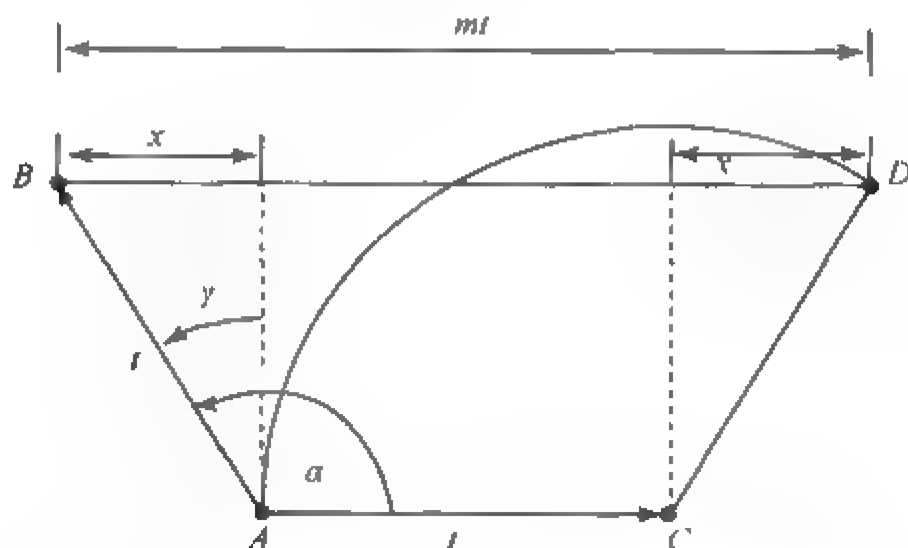


图2.9　能与周期平移共存的5种旋转轴的证明

设原点位于 A，单位平移长度为 t，其基转角为 α 的旋转轴通过 A 点并垂直于纸面。由于 α 角间隔的旋转可将一个结点 B 转到另一平移等效的结点 C 上。在 A 点的旋转轴也必在 C 点存在，而且结点 A 和结点 D 通过 C 点以基转角 α 相关联必为等效，从而 BD 之间的距离必是单位平移 t 的整数倍 m，即

$$\overline{BD}=mt=t+2x$$

这里 $x=t\sin\gamma$，从而得出

$$mt=t+2t\sin\gamma=t+2t\sin(\alpha-90°)=t-2t\cos\alpha$$

或者

$$m=1-2\cos\alpha$$

$$\cos\alpha=(1-m)/2$$

因为 $|\cos\alpha|\leqslant 1$，根据等式计算出 m 值只能是 -1、0、1、2和3（表2.1）。

在传统晶体学中可能存在的旋转轴仅有1、2、3、4和6次轴，见表2.1。

表2.1 与整平移适应的旋转轴次

m	$\cos\alpha$	α	n
−1	1	360°	1
0	1/2	60°	6
1	0	90°	4
2	−1/2	120°	3
3	−1	180°	2

旋转对称操作可用矩阵形式表示点的坐标的变换关系，以2次旋转轴为例，如图2.10所示。

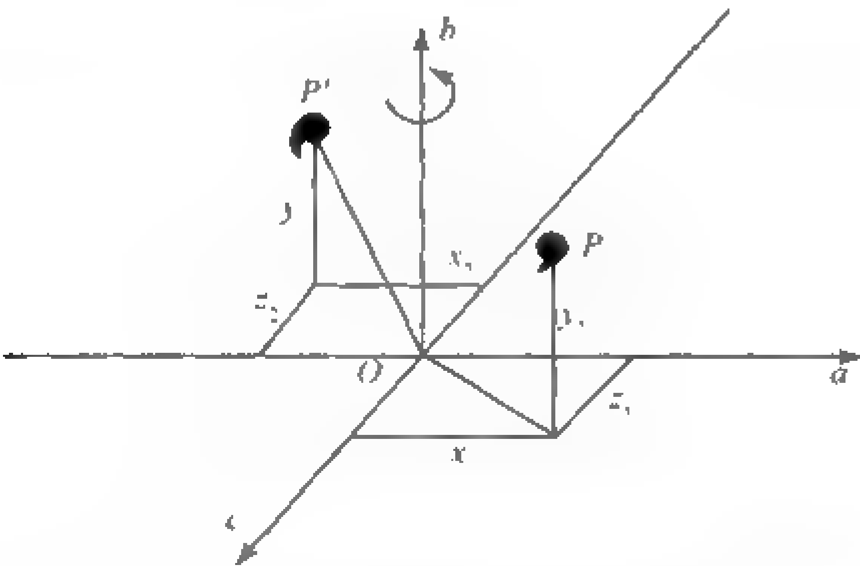


图2.10 2次旋转轴的对称操作示意图

设晶胞的基矢量 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 为坐标轴，构成一个晶轴系，并设2次旋转轴和 b 轴重合，点 P 的坐标为（x_1，y_1，z_1），旋转180°的操作把 P 带到 P'，P'的坐标（x_2，y_2，z_2）服从下面的变换关系：

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x_1 \\ y_1 \\ -z_1 \end{bmatrix} = \boldsymbol{R}(2)\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix},\ \boldsymbol{R}(2) = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$$

方阵 $\boldsymbol{R}(2)$ 为2次旋转轴操作的矩阵表示。

1.3 反映对称

一个点或者一个基本图案在空间通过反映进行重复的操作称为反映，如同用一面镜子来反射一个影像一样，因此反映平面被称为镜面。如同旋转轴一样，镜面的位置在一个结构中必须与点阵平面相一致，只能出现在点阵平面处或者点阵

平面之间的一半处，点阵平面在垂直于它的方向上必定存在点阵行列。

在图2.11中，镜面是用粗直线及符号 m 标出的。这是从垂直于纸面的第三方向对镜面的投影。镜面一侧的全部二维空间被镜像反映到另一侧，即基本图案 A 和 B、C 和 D 呈镜像反映关系，因此是等效的。第二套镜面 m_2 沿对角线方向穿过星形图案，从而产生两套相交于星形图案中心的等效平面族。

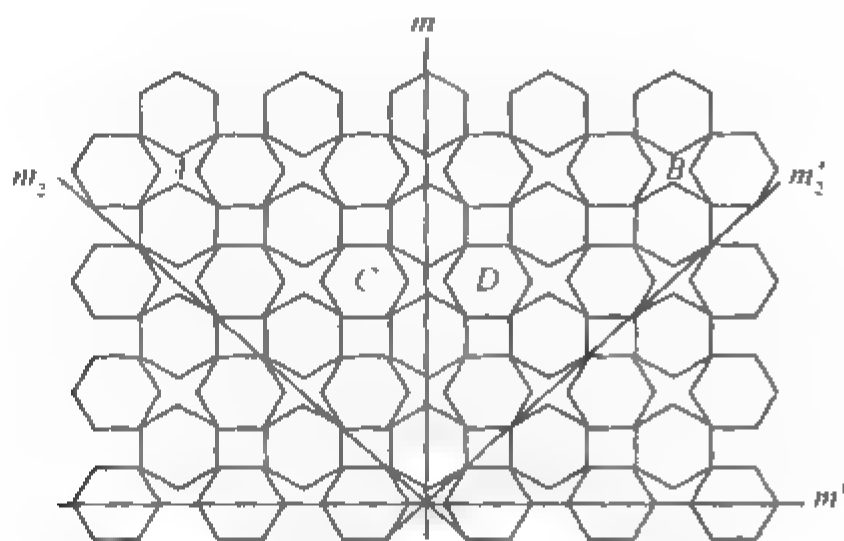


图2.11　由4次旋转轴联系起来的等效的镜面 m 和 m'、m_2 和 m'_2 镜面 m_2 与 m 没有等效关系

图中的每个星形图案都是通过等效平移操作而产生的，某一个星形图案存在两套等效的、相互垂直相交的镜面族，则所有的星形图案都存在这两套镜面族。

对于宏观对称要素的组合来说，对称要素的组合集中在一个特定的点上，因此称为点对称（即点群）。对于微观对称要素的组合来说，由于平移对称操作的存在，对称元素的组合可以分布在整个晶体空间的无限个等效位置上，这样的对称元素的组合称为空间对称群（即空间群）。

在镜面反映中，如果将图2.11中的两组镜面的投影线 m' 和 m 分别标记为 a 和 b 的晶轴方向，而与 a、b 平面相垂直的方向标为 c，则用矩阵形式表示的点坐标的变换关系为

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \boldsymbol{R}\ (m) \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix},\quad \boldsymbol{R}\ (m) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

1.4　反伸对称

在反伸对称操作中，一个点或基本图案通过一点做等距离投影来进行重复。这个操作可以想象为通过一个点的反映。前面的镜像例子则是通过一个面的反映。做反伸操作的这个点称做反伸中心（或对称中心），可用记号 i 来标记。图

2.12（a）说明了这种操作。

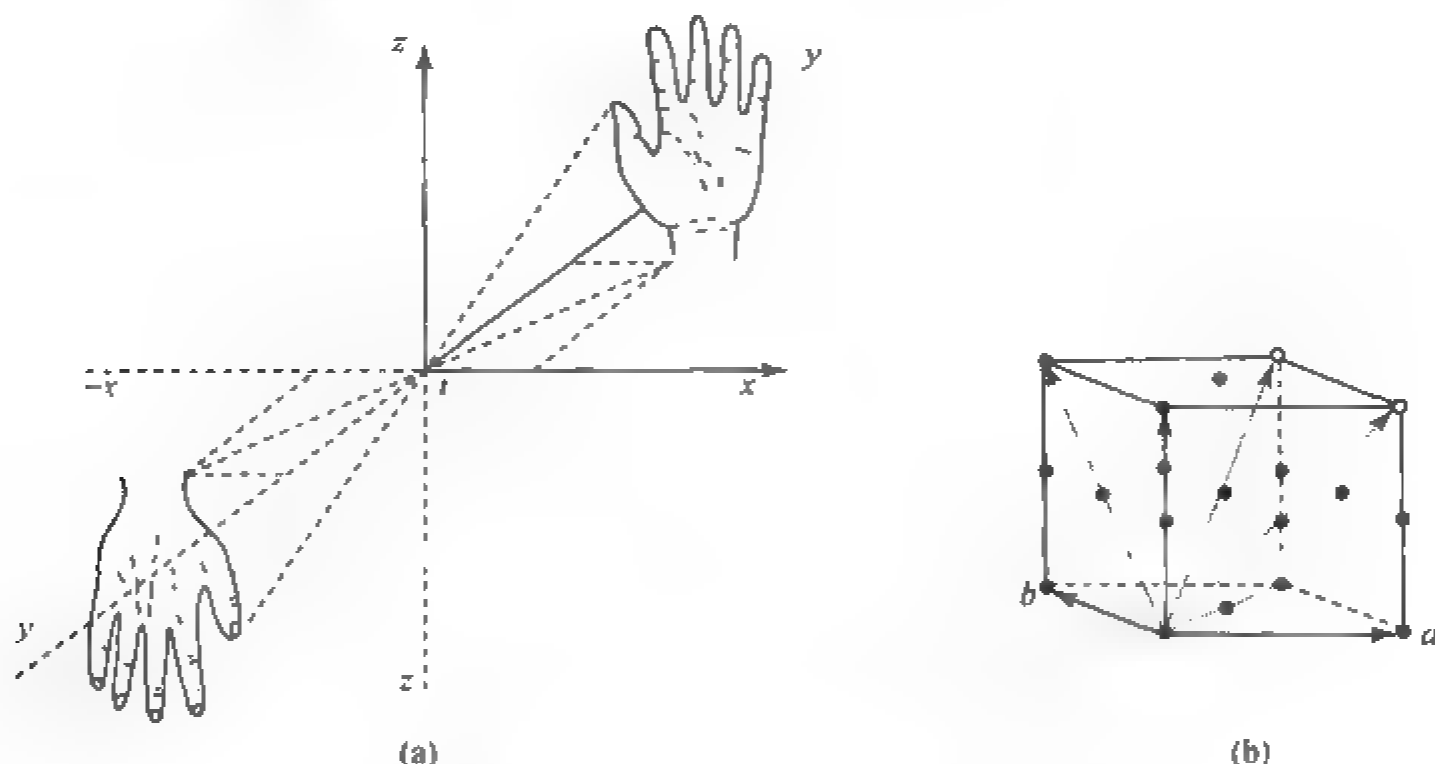


图 2.12 （a）一个反伸中心的操作；（b）当晶胞原点存在有反伸中心时，则晶胞中心及所有面的中心和晶棱的一半处必然存在反伸中心

反伸中心的允许位置限制在该点或结点间的中点上。通过这些点的位置，所有成对的结点按反伸操作是等效的。在图 2.12（b）的三维晶胞中，反伸中心（或对称中心）必须位于所有的角顶和所有的棱的中点、面的中心和晶胞的中心。

反伸对称平移操作中，用矩阵形式表示其点的坐标的变换关系为

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x_1 \\ -y_1 \\ -z_1 \end{bmatrix} = \boldsymbol{R}\ (i) \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix},\quad \boldsymbol{R}\ (i) = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$$

通过平移和旋转操作使一个左手基本图案重复为另一个左手基本图案，而镜面和反伸操作使基本图案的“指向”倒转，即使左手基本图案重复为右手基本图案，故称这种操作为对映操作，如图 2.12（a）所示。

1.5 复合对称

复合对称操作是基本对称操作的组合。当两个操作结合时，只有两个操作都完成时基本图案才能被重复。对称操作的可能组合很多，但其中只有 3 种组合产生的对称图样是独特的，它们不能用一组基本操作的依次作用而复制出来。

1.5.1 螺旋旋转

螺旋旋转由两个基本操作——旋转和平移构成。该旋转轴称为螺旋轴。在点

阵中，螺旋轴被限制在旋转轴允许的位置上。为了与点阵相容，平移分量的量值 τ 必须是平行于轴的单位平移的约数。

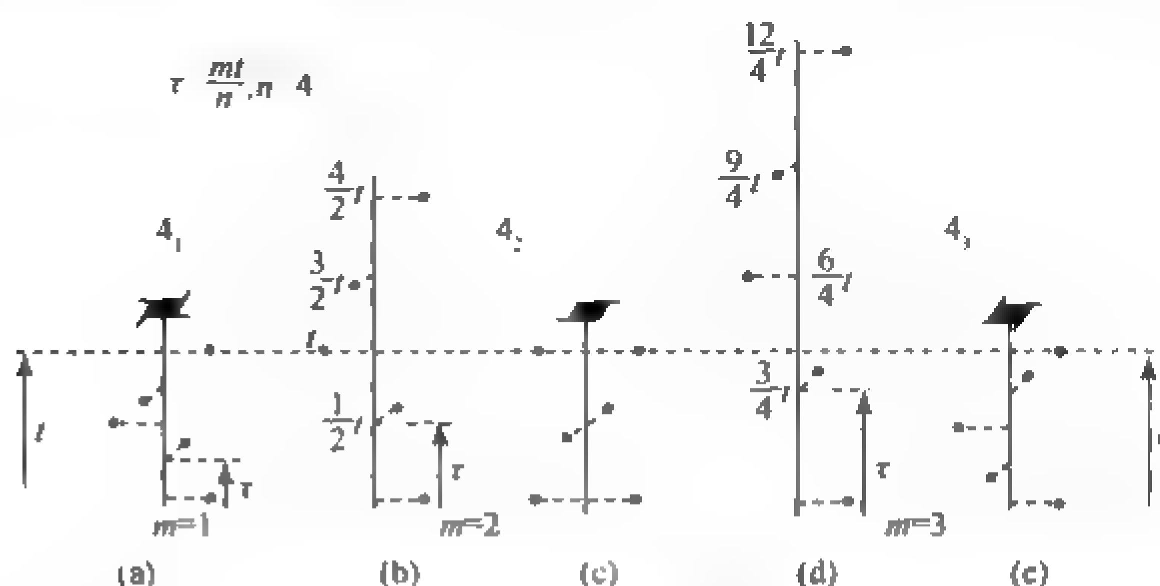


图 2.13　4 次螺旋轴的复合对称操作

(a) 4_1；(b) 4_2 表示 4 个 90°旋转后的 $2t$ 平移；(c) 恢复了点阵点的平移等效后的 4_2；(d)、(e) 总平移为 $3t$ 的 4_3 和恢复了平移等效性的 4_3

对于每一个 n 次旋转轴，τ 的可能值由 $\tau=\frac{m}{n}t$ 得出。

这里，m 是一个整数，t 是沿旋转轴的单位平移。例如，与一个 4 次轴相容的 τ 和 m 值为 $\tau=\frac{1}{4}t$（$m=1$）、$\tau=\frac{2}{4}t=\frac{1}{2}t$（$m=2$）及 $\tau=\frac{3}{4}t$（$m=3$）。螺旋轴的惯用符号是 n_m，在这个例子中其值为 4_1、4_2 和 4_3。图 2.13（a）中第一个符号的意思是基本图案先旋转 90°，然后平移 $\frac{1}{4}t$，然后基本图案再旋转 90°，再平移 $\frac{1}{4}t$。令这个操作再重复两次，直至旋转 360°以后，总共的平移是 $\frac{4}{4}t$ 或一个整的单位平移为止。这样的操作循环进行使原来的基本图案返回到一个平移等效位置。图 2.13（b）中第二个符号可以理解为将图形先旋转 90°，然后平移 $\frac{2}{4}t$，如此一直进行下去，直到旋转 360°且平行螺旋轴的全部平移是 $\frac{8}{4}t$，即 $2t$ 为止。正常的平移要求，如果一个基本图案在 $2t$ 处存在，则它必定也在 t 处存在。同样，基本图案在 $\frac{5}{4}t$ 处存在，则它必定也在 $\frac{1}{4}t$ 处存在，如图 2.13（c）所示。图 2.13（d）中在 4_3 螺旋轴情况下，第一次旋转 90°后伴随着 $\frac{3}{4}t$ 的平移。这样的操

作重复多次，直到总的旋转为360°以及平移为$\frac{12}{4}t$，即$3t$为止。点阵平移要求在$3t$处的基本图案必在$2t$及t处重复，而且在$\frac{9}{4}t$处的基本图案应在$\frac{5}{4}t$及$\frac{1}{4}t$处重复，如图2.13（e）所示。其他的螺旋轴及它们的符号见图2.14。

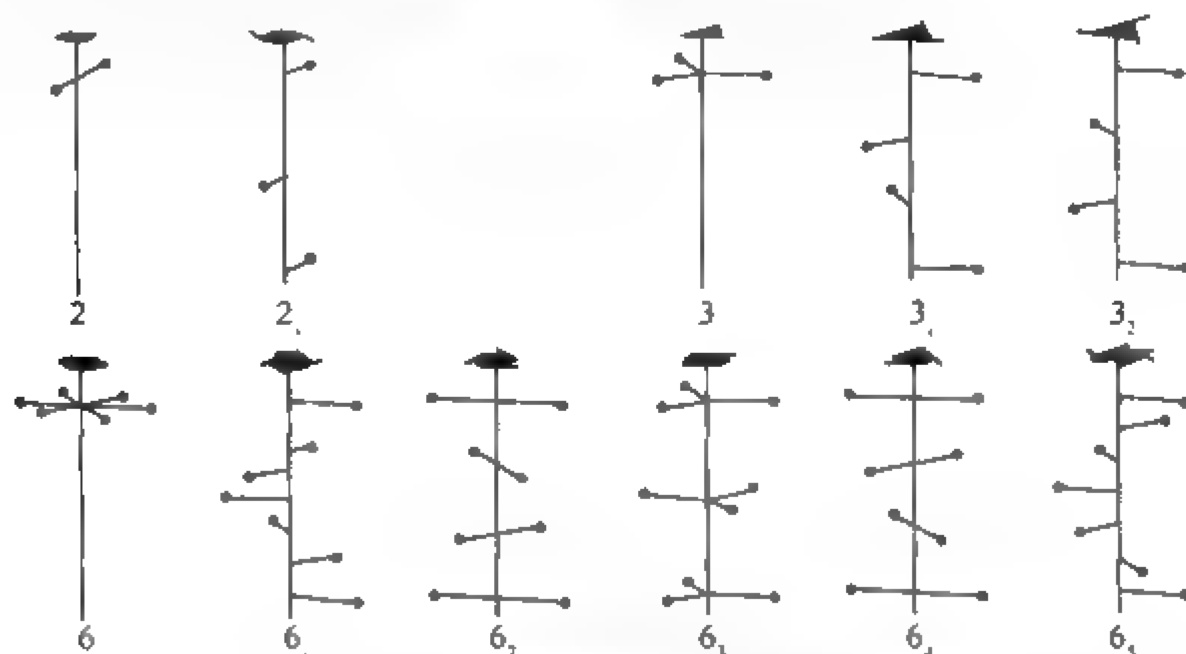


图2.14　2、3及6次螺旋轴示意图（恢复平移等效性以后）

1.5.2　滑移反映

包含有平移及反映的复合对移操作称滑移反映。反映面称滑移面，限制在与镜面相同的位置上。滑移的平移分量τ必须与平面中的单位平移t平行，且其量值为$\frac{1}{2}t$，见图2.15（a）。如果τ平行于晶胞的棱，称之为轴滑移。如果τ指向晶胞的中心或晶胞的任一面的中心，称之为对角线滑移。金刚石型滑移的τ值是对角线滑移量的一半，且只限于有心的晶胞。各种不同类型的滑移列于表2.2中。

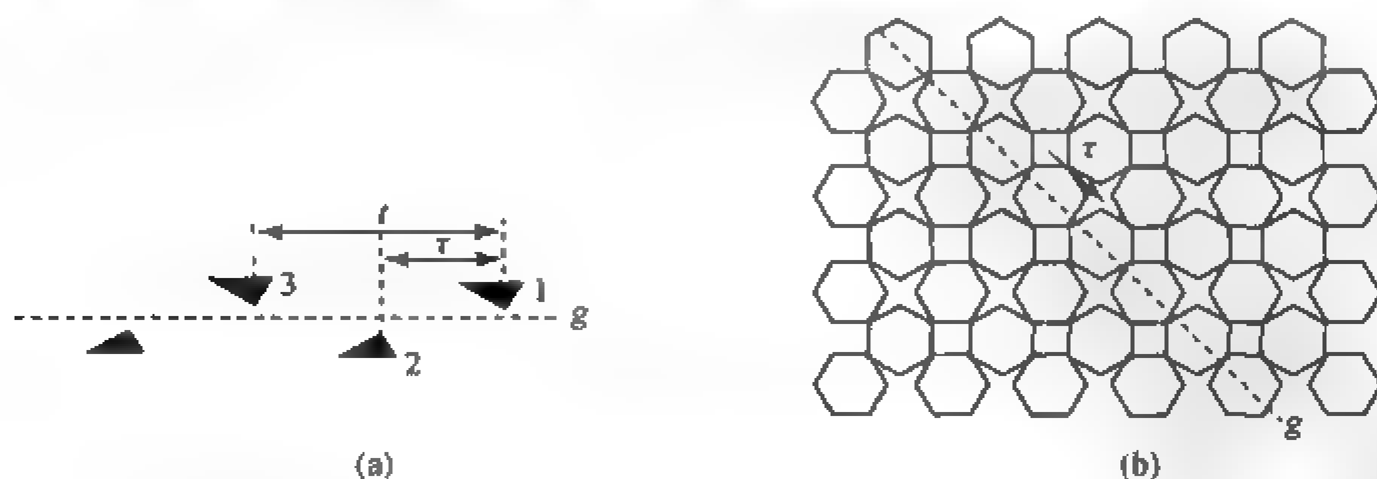


图2.15　滑移面g的操作

（a）滑移面g的操作；（b）图案上的虚线表示一套滑移面中的一个滑移面g的位置

图2.15（b）中，用虚线表示一个与纸面垂直的对角滑移面，其滑移分量τ平行纸面称为水平滑移。除图2.15（b）中用虚线表示的水平滑移外，还有垂直滑移和斜向滑移。另外，点线表示一个垂直的滑移面，其滑移分量τ垂直于纸面，点划线称为斜向滑移或对角线滑移，表示一个垂直的滑移面而τ与纸面成不等于90°的角。见表2.2。

表2.2　滑移面的类型、平移方向及平移分量

滑移类型	平移方向	τ值	滑移符号
轴	a	$a/2$	a
	b	$b/2$	b
	c	$c/2$	c
对角线	n	$a/2+b/2$	n
	n	$a/2+c/2$	n
	n	$b/2+c/2$	n
金刚石	d	$a/4+b/4$	d
	d	$a/4+c/4$	d
	d	$b/4+c/4$	d

1.5.3　旋转反伸

旋转反伸操作包括一个旋转轴和一个反伸中心。该旋转轴称为旋转反伸轴。旋转反伸轴的4种类型如图2.16所示，它们的符号分别是$\bar{2}$、$\bar{3}$、$\bar{4}$和$\bar{6}$，以区别于正常的旋转轴。这里n和i的操作次序是无关紧要的。基本图案可以先旋转后反伸，也可以先反伸后旋转。其中$\bar{1}$相当于i（反伸中心），$\bar{2}$相当于m（对称面），$\bar{3}$相当于3次轴加反伸中心，$\bar{6}$相当于3次轴加对称面，因此只有$\bar{4}$是具有独立意义的旋转反伸轴。

其他可能的复合对称操作有旋转和反映、反映和反伸以及反伸和平移的联合操作，它们可用连续的基本操作更简单地表达。

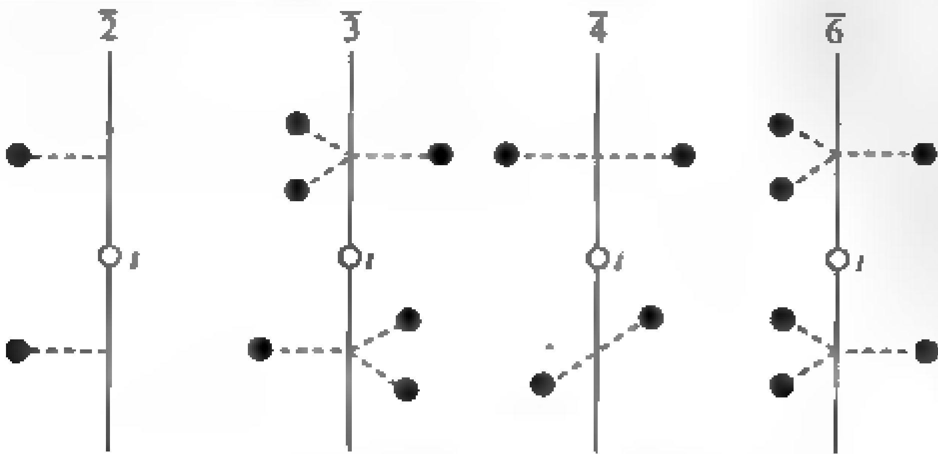


图2.16　旋转反伸操作

2. 点　群

2.1 点对称要素

晶体外形上可能出现的对称要素称为点对称要素，包括对称中心、对称面、旋转轴及旋转反伸轴。这些对称要素的特点是在进行对称操作过程中至少有一点是不动的。

二维空间的对称要素：旋转点，2、3、4、6 次轴；反映线，m。

三维空间的对称要素：旋转轴，2、3、4、6 次轴；反伸（对称）中心，i；镜（对称）面，m；旋转倒反轴，$\bar{1}$、$\bar{2}$、$\bar{3}$、$\bar{4}$、$\bar{6}$。

点对称要素组合的基本定律：

(1) 对称面的交线为对称轴，其基转角等于相邻对称面夹角的两倍。如两个相互垂直的对称面夹角为 90°，则基转角即为 $90° \times 2 = 180°$，交线为 2 次轴。因此，若有一个对称面 P 包含 L^n（轴次为 n 的旋转轴），则必有 n 个对称面包含 L^n，即 $L^n \times P_{(//)} \rightarrow L^n nP$。

(2) 有一个 L^2 垂直 L^n，必有 n 个 L^2 垂直 L^n，即 $L^n \times L^2_{(\perp)} \rightarrow L^n nL^2$。

(3) 偶次对称轴垂直对称面，其交点为对称中心，即 $L^{n(偶)} \times P_{(\perp)} \rightarrow L^n PC$。反过来也可以说，对称面与对称中心组合时一定产生垂直此对称面的偶次轴。

(4) 旋转反伸轴（反轴）L_i^n 中 n 为奇数时必须有对称中心，即 $L_i^n \rightarrow L_i^n C$。

(5) 当 n（偶数）次旋转反伸轴 L_i^n 与包含它的对称面 P 或垂直于它的 2 次旋转轴 L^2 组合时，则 $L_i^n \times P_{(//)} = L_i^n \times L^2_{(\perp)} \rightarrow L_i^n \frac{n}{2} L^2_{(\perp)} \frac{n}{2} P_{(//)}$。

2.2 二维点群

二维点对称要素的组合称为二维点群，共有 10 个点群，4 个晶系，如表 2.3 所示。

表 2.3 二维点群

晶系		斜方	正交	正方	六方
点群	申弗利斯符号	C_1　C_2	C_s　C_{2i}	C_4　C_{4i}	C_3　C_{3i}　C_6　C_{6i}
	国际符号	1　2	1m　2mm	4　4mm	3　3m　6　6mm
命名方法		第一位置 第二位置 第三位置	旋转点 垂直 X 的对称线 垂直 Y 的对称线	旋转点 垂直 X、Y 的对称线 对角线方向的对称线	旋转点 垂直 X、Y、U 的对称线 [21] 方向的对称线

2.3　三维点群

三维空间点对称操作中对称要素的组合所得到的对称群称为三维点群。点群不存在平移操作，所有的对称要素都集中在一个共同的点上。对称要素是旋转、反映、反伸（对称中心）和旋转反伸。这些对称要素组合的32个点群的申弗利斯（Schoenflies）符号及国际符号如表2.4所示。

申弗利斯符号中 C 为循环点群，表示只有一个对称轴的点群。右下角的数字为旋转轴的轴次，如存在对称中心，在符号的右下角加字母 i；如有与对称轴垂直的对称面，在符号的右下角加字母 h；当有与对称轴平行的对称面时，在符号的右下角加字母 v。D 为二面体点群，表示只有对称轴的组合。右下角的数字表示其主轴的轴次，如有对称面与主轴平行，而与其余的轴斜交，在其右下角加字母 d；如有对称面与主轴垂直，在其右下角加字母 h。S 为反伸轴群，其右下角的数字代表旋转反映轴的轴次。T 为四面体群（四面体的对称轴的组合），O 为八面体群（八面体的对称轴的组合）。

国际符号（Hermann-Mauguin 符号，HM 符号）表示时，简单对称轴以轴次的数字表示；旋转反伸轴亦用轴次的数目表示，但在数字之上加“－”号；对称面以 m 表示；当镜面垂直4次轴时，写作 $4/m$；而镜面包含（平行）4次轴时，则写成 $4mm$。现将32个点群及劳厄群列于表2.4。

劳厄群是32个点群加进对称中心而得出的，11个劳厄群在晶体学实验研究中有广泛应用。

表2.4　32个点群及其劳厄群

晶系	点群 申弗利斯符号	点群 国际符号	轴向对称要素方向和数目 （圆括号内数字代表该对称要素的数目）	劳厄群
三斜	C_1 C_i	1 $\bar{1}$		$\bar{1}$
单斜	C_2 C_s C_{2h}	2 m $2/m$		$2/m$
正交	D_2 D_{2v} D_{2h}	222 $mm2$ mmm		mmm

续表

晶系	点群 申弗利斯符号	点群 国际符号	轴向对称要素方向和数目 （圆括号内数字代表该对称要素的数目）			劳厄群
			c	a	[110]	
四方	C_4	4	4			$4/m$
	S_4	$\bar{4}$	$\bar{4}$			
	C_{4h}	$4/m$	$\frac{4}{m}$			
	D_4	422	4	2 (2)	2 (2)	$4/mmm$
	C_{4v}	$4mm$	4	m (2)	m (2)	
	D_{2d}	$\bar{4}2m$	$\bar{4}$	2 (2)	m (2)	
	D_{4h}	$4/mmm$	$\frac{4}{m}$	$\frac{2}{m}$ (2)	$\frac{2}{m}$ (2)	
			c			
三方	C_3	3	3			$\bar{3}$
	C_{3i}	$\bar{3}$	$\bar{3}$			
	D_3	32	3	2 (2)		$\bar{3}m$
	D_{3v}	$3m$	3	m (3)		
	D_{3d}	$\bar{3}m$	$\bar{3}$	$\frac{2}{m}$ (3)		
			c	a	[210]	
六方	C_6	6	6			$6/m$
	C_{3h}	$\bar{6}$	$\bar{6}$			
	C_{6h}	$6/m$	$\frac{6}{m}$			
	D_6	622	6	2 (3)	2 (3)	$6/mmm$
	C_{6v}	$6mm$	6	m (3)	m (3)	
	D_{3h}	$\bar{6}m2$	$\bar{6}$	m (3)	2 (3)	
	D_{6h}	$6/mmm$	$\frac{6}{m}$	$\frac{2}{m}$ (3)	$\frac{2}{m}$ (3)	
			c	[111]	[110]	
立方	T	23	2 (3)	3 (4)		$m\bar{3}$
	T_h	$m\bar{3}$	$\frac{2}{m}$ (3)	$\bar{3}$ (4)		
	O	432	4 (3)	3 (4)	2 (6)	$m\bar{3}m$
	T_d	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3$ (3)	3 (4)	m (6)	
	O_h	$m\bar{3}m$	$\frac{4}{m}$ (3)	$\bar{3}$ (4)	$\frac{2}{m}$ (6)	

3. 空间格子（点阵）

晶体结构的基本特征是其中的质点在三维空间做有规律的重复排列；表示这种晶体结构基本规律性的几何图形，就是空间格子。

二维空间中平移等效点的集合产生了一个"网格"，而在三维空间中其基本平移矢量终点的集合组成一个空间格子，常称为"晶格"或"点阵"。

3.1 点阵的定向原则

不同晶系的单位晶胞及基矢量的选取规定如下：

（1）每个基矢量是从原点出发到达其行列中最近的网格点的点阵矢量。基矢量的定义要符合右手系原则。

（2）对于立方点阵，基矢量应与4次轴平行。

（3）对于六方点阵，一个基矢量与6次轴平行，记作 $\boldsymbol{c}$。其余的两个基矢量是两个2次轴的方向，这两个方向必须成120°夹角且矢量的长度尽可能地短。

菱面体点阵有两种定向方法：第一种是按"六方"定向，即将3次轴当做 $\boldsymbol{c}$。定向以后，点阵点占据在（0，0，0）、$\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right)$及$\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$位置时称正定向，晶体学工作中遵循正定向原则。在正定向及负定向的晶胞内两个附加点的分布如图2.17所示。第二种定向是选择一个菱面体晶胞，选 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 为3个与3次轴相交成等角度且不共面的3个最短的点阵矢量。

（4）四方晶系，选取4次轴为 $\boldsymbol{c}$，而 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 两个基矢量是两个互相垂直的2次，轴且应是矢量长度最短的那一套。

（5）正交点阵，$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 为3个互相垂直的2次轴。

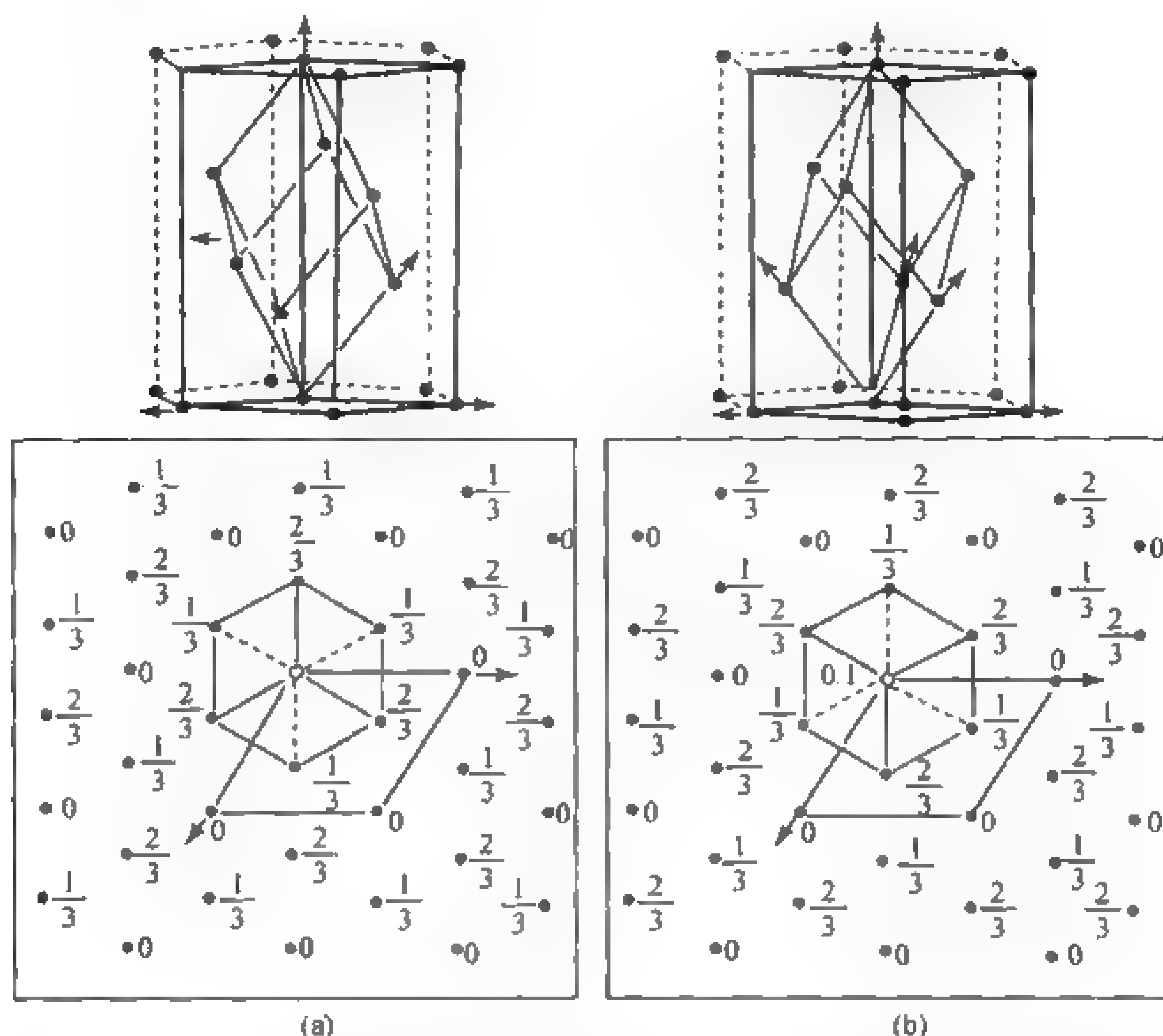
（6）单斜点阵，晶体学国际表（Hahn，2002）上列出了两种定向：第一种定向，$\boldsymbol{b}$ 方向是唯一的，即 $\boldsymbol{b}$ 轴平行于2次轴，$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{c}$ 是垂直于 $\boldsymbol{b}$ 的面网中的两个最短矢量，它们之间的夹角 β 应选为非锐角，即 $\beta \geqslant 90°$。另一种定向是 $\boldsymbol{c}$ 作唯一方向，即 $\boldsymbol{c}$ 平行于2次轴，在这种情况下，$\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 是垂直于 $\boldsymbol{c}$ 的面网中的两个最短的矢量，且 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 之间的夹角 $\gamma \geqslant 90°$。一般将 $\boldsymbol{b}$ 作为唯一方向的定向方式称做标准定向。

（7）三斜点阵，必须用约化胞的方法来加以描述。

运用上述规则时，有时会发现不是所有的点阵点都能用整数坐标来进行描述。在某些情况下，一个晶胞内可含有2、3、4个点阵点。这种含附加的点的晶胞称为带心晶胞（或复晶胞）。在传统定向时应使带心的数目尽可能少。

二维情况下只有两种情况：

P：无心（原始的或素的）



(a)　　(b)

图 2.17　(a) 菱面体六方定向正取向；(b) 菱面体六方定向负取向

C：底心

三维情况的晶胞：

P：无心（原始的或素的）

I：体心

F：面心

A、*B*、*C*：底心，即 (*b*, *c*)、(*c*, *a*) 及 (*a*, *b*) 上带心或称 *A* 面心、*B* 面心、*C* 面心

R：菱面体按六方定向时的带心情况

三斜晶系中不存在带心点阵。

单斜晶系中，*A* 面心和 *C* 面心是相同的（*a* 轴和 *c* 轴可以互换）。*B* 面心可以选为 *P*，见图 2.18 (a)。*I*、*F* 点阵也可以选成 *A* 及 *C*，见图 2.18 (b)、(c)。因此，在标准定向中，单斜晶系只有 *P*、*C* 两种，见图 2.18 (d)。

正交晶系中，原始的 *P*、*C* 面心（*A* 及 *B* 面心可用换轴的方法选为 *C*）、*I* 体

心及 F 面心都有。

四方晶系，点阵类型只有 P 及 I 两种（C 可改选成 P，F 可改选成 I）。

三方、六方晶系有 P 及 R 两种点阵。

立方晶系有 P、I、F 点阵。

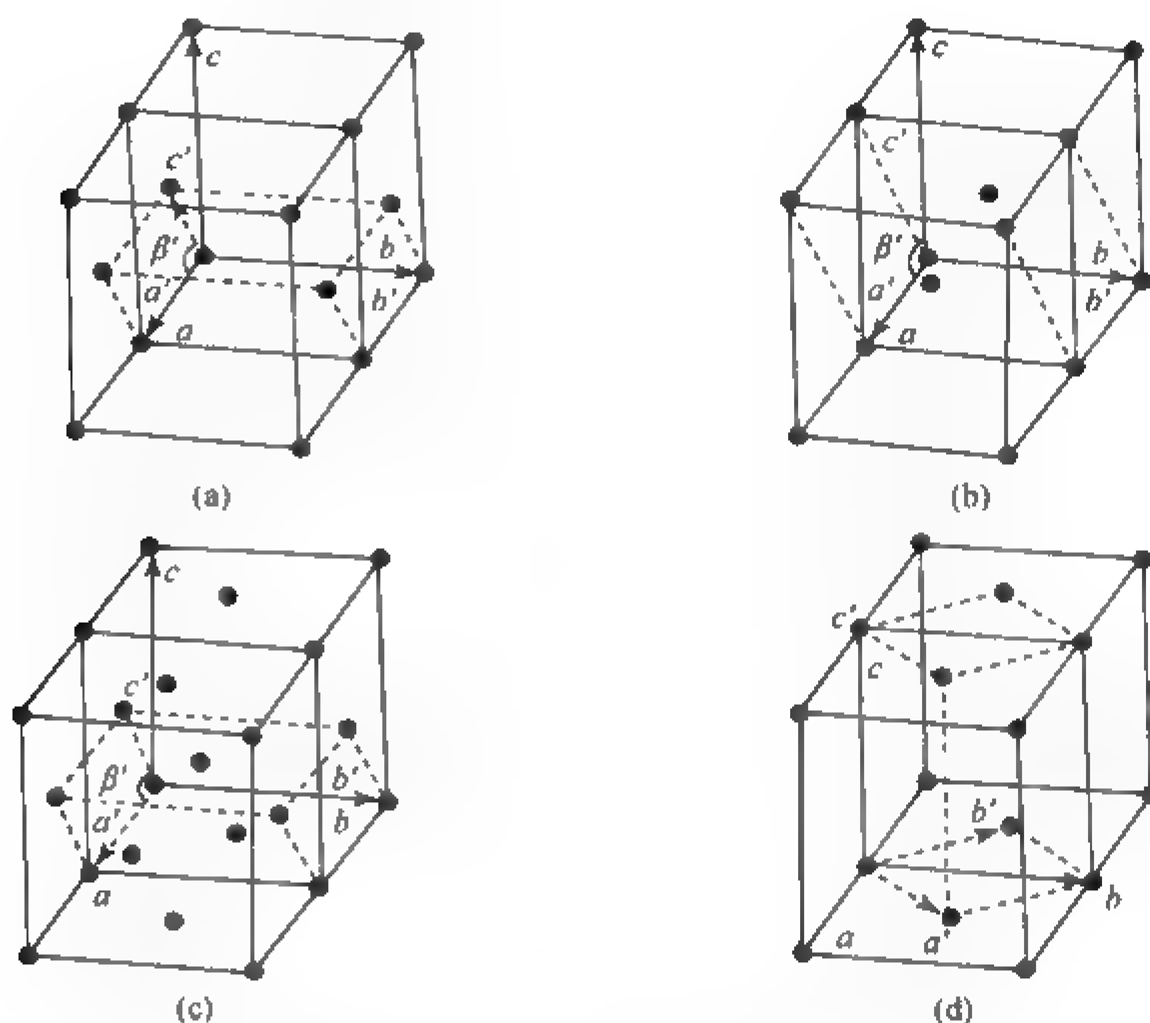


图 2.18　(a) 单斜格子 $B=P$；(b) 单斜格子 $I=A$；(c) 单斜格子 $F=C$；(d) 单斜格子 $C\neq P$

3.2　布拉维点阵

考虑到空间格子的点群对称及带心情况，1866 年布拉维按点群分类的原则得出布拉维晶格。只有在两个晶格的点群对称性及带心情况完全一致时，它们才被视为同一布拉维晶格类型。布拉维点阵的数目在一维情况下是 1，二维情况下是 5，见图 2.19（a），三维情况下是 14，见图 2.19（b），四维情况下是 64。布拉维点阵可用拓扑学方法及代数方法推导出来。布拉维点阵原理也适用于准晶体点阵空间，如图 2.19（a）所示，第一行是常规晶体中的 5 种二维布拉维点阵，第二行是准晶体中推导出的 4 种二维布拉维准点阵。该图标出了每个点阵点的点群对称符号。准点阵的平移对称是以无公度平移矢量为特征的放大或缩小操作。在常规晶体中的三维情况下，各晶系 14 种布拉维点阵是：

三斜晶系：$a \neq b \neq c$；$\alpha \neq \beta \neq \gamma$，只有一种原始格子 P。

单斜晶系：$a \neq b \neq c$；$\alpha = \gamma = 90°$，$\beta \neq 90°$及 120°。

有两种定向：①$\gamma \geqslant 90°$；②$\beta \geqslant 90°$。

有两种格子：P、C。

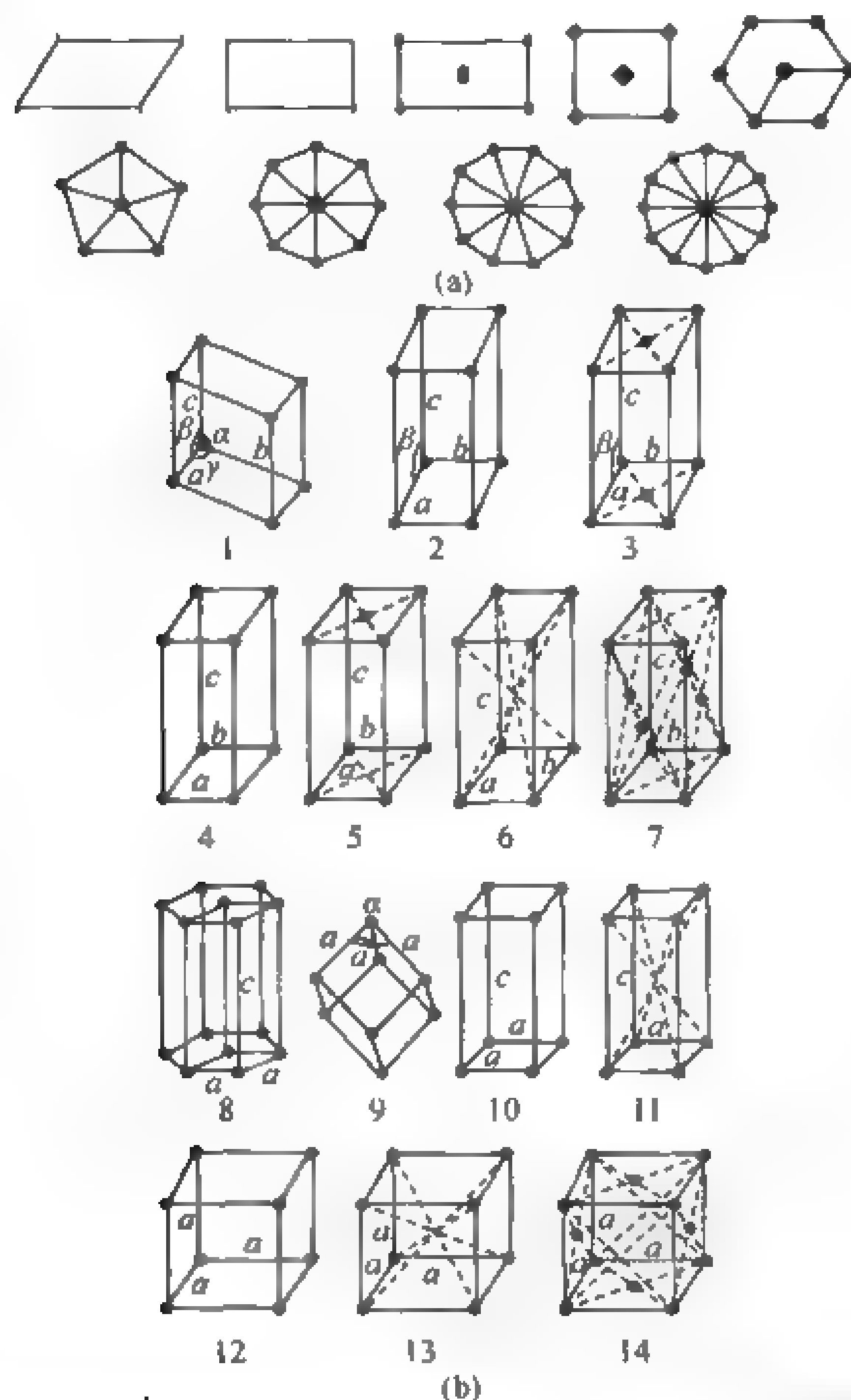


图 2.19　(a) 晶体与准晶体的二维布拉维晶胞；(b) 三维布拉维点阵的 14 种常规晶胞

1. 三斜原始 (P)；2. 单斜原始 (P)；3. 单斜底心 (C)；4. 正交原始 (P)；5. 正交底心 (C)；6. 正交体心 (I)；7. 正交面心 (F)；8. 六方原始 (P)；9. 三方菱面体 (R)；10. 四方原始 (P)；11. 四方体心 (I)；12. 立方原始 (P)；13. 立方体心 (I)；14. 立方面心 (F)

这里应注意：①A 心格子与 C 心格子相同，因 a、c 轴可以互换（但注意 b 轴的方向）；②B 心格子应选为 P 格子，即 $B=P$，如图 2.18 (a) 所示，若 B 心

格子晶胞参数为 a、b、c，P 格子晶胞参数为 a'、b'、c'，则 $a'=a$，$b'=b$，$c'=\frac{a}{2}+\frac{c}{2}$；③$I$ 及 $F \equiv A$，见图 2.18（b）、（c）；④C 心格子不能取成 P 格子，见图 2.18（d）。

正交晶系：$a \neq b \neq c$；$\alpha=\beta=\gamma=90°$。
以 3 个互相垂直的 2 次轴或垂直对称面的方向为轴向。
格子类型：P、A（或 B、C）、I、F。

四方晶系：$a=b \neq c$；$\alpha=\beta=\gamma=90°$。
将 4 次轴选为 c 轴，a、b 平行于 2 次轴或垂直于对称面等。
格子类型：P 及 I（这里 $C \equiv P$，$F \equiv I$）。

立方晶系：$a=b=c$；$\alpha=\beta=\gamma=90°$。
4 个 3 次轴为立方体对角线方向，立方体的 a、b、c 与 3 次轴的夹角为 54°44′。
格子类型：P、I、F。

六方晶系：$a=b \neq c$；$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$。
c 平行于 6 次轴，a、b 平行于 2 次轴或垂直于对称面。
为 P 格子（可有 O、P、H 定向）。

三方晶系：特点是有一个 3 次轴。格子类型有两种：P 及 R。
P 格子：$a=b \neq c$；$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$，c 平行于 3 次轴，a、b 平行于 2 次轴或垂直于对称面。
R 格子：$a=b=c$，$\alpha=\beta=\gamma<120° \neq 90°$。

菱面体可按六方定向，将其 3 次轴作为 c 轴，其最小六方单位晶胞除（0，0，0）点外，还有两个附加点 $\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}\right)$、$\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3}\right)$。菱面体相对于“6 次轴”可有两种取向：一为正取向，点阵点占据在（0，0，0）、$\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}\right)$、$\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3}\right)$；另一种是负取向，点阵点在（0，0，0）、$\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{3}\right)$、$\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{2}{3}\right)$，见图 2.17。通常采用正取向。需要注意，此时菱面体按六方定向的衍射条件是：$-h+k+l=3n$。

三维点阵的单位晶胞除了用轴长（a、b、c）及轴角 α、β、γ 来描述外，也用可成对的基矢量的数量积表示。各对数量积可写成 3×3 矩阵形式：

$$\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{a}_k = (g_{ik}) = \boldsymbol{G}, \quad i, k=1, 2, 3$$

$\boldsymbol{G}$ 称为度量系数矩阵或度量张量（表 2.5）。

表 2.5　二维布拉维点阵参数及度量张量

布拉维点阵	点阵参数		度量参数			投影
	常规的	原始的	常规的	原始的	系数间关系	
mP	a、b γ	a、b γ	g_{11}　g_{12} 　g_{22}	g_{11}　g_{12} 　g_{22}		
oP	a、b $\gamma=90°$	a、b $\gamma=90°$	g_{11}　0 　g_{22}	g_{11}　0 　g_{22}		
oC		$a_1=a_2$ γ		g'_{11}　g'_{12} 　g'_{11}	$g'_{11}=\frac{1}{4}(g_{11}+g_{22})$ $g'_{12}=\frac{1}{4}(g_{11}-g_{22})$ $g_{11}=2(g'_{11}+g'_{12})$ $g_{22}=2(g'_{11}-g'_{12})$	
tP	$a_1=a_2$ $\gamma=90°$	$a_1=a_2$ $\gamma=90°$	g_{11}　0 　g_{22}	g_{11}　0 　g_{22}		
hP	$a_1=a_2$ $\gamma=120°$	$a_1=a_2$ $\gamma=120°$	g_{11}　$-\frac{1}{2}g_{11}$ 　g_{11}	g_{11}　$-\frac{1}{2}g_{11}$ 　g_{11}		

4. 空　间　群

4.1　空间对称要素

晶体微观结构的对称要素组合包括点对称操作、平移对称操作，而且对称要素的分布不局限于晶格结点上。这种分布于整个晶体空间的对称要素组合称为空间群。

空间群对称要素中，除了旋转、反映、反伸外，还有螺旋轴及滑移面。各种对称要素的印刷及图形符号在 X 射线结晶学国际表中均有明确规定。

4.2　对称要素组合规律

4.2.1　由点阵的平移性推论

由点阵的平移性可知：①旋转轴平行于点阵行列，同时垂直于点阵平面；②某一结点有对称轴，所有的点阵点都有对称轴；③对称面平行于点阵平面，垂直于点阵行列。

4.2.2　两个间距为 d 的反映面组合

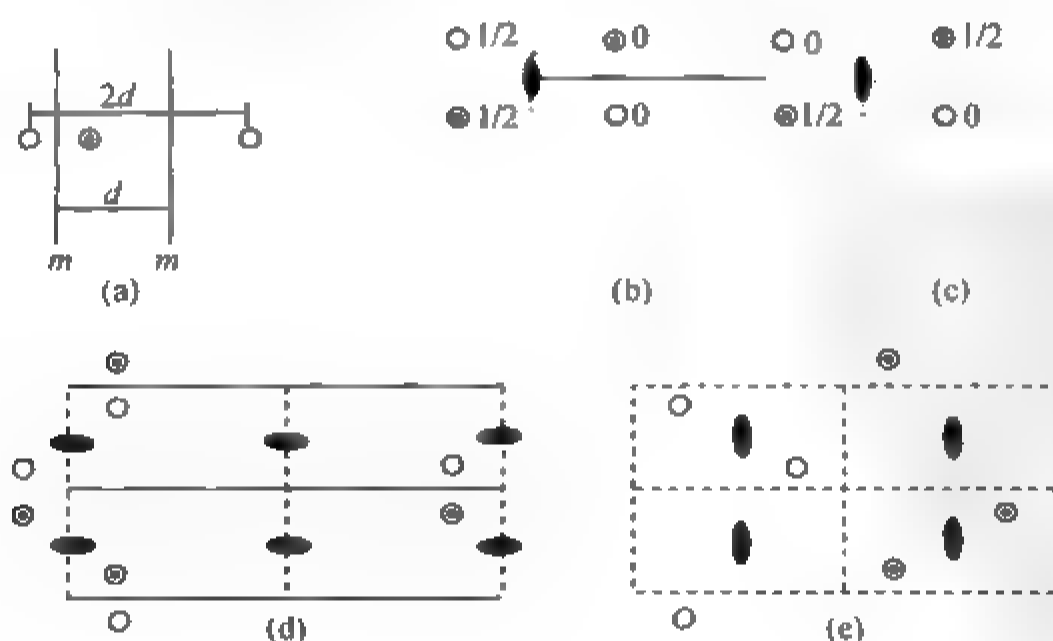
两个间距为 d 的反映面组合将产生一垂直于它们的平移点列，其平移周期为 $2d$，见图 2.20（a）。

4.2.3　两交角为 90°的对称面，交线必为对称轴

①相互垂直的两对称面交线为 2 次旋转轴；②对称面与竖直滑移面垂直时，产生 2 次螺旋轴，见图 2.20（b）；③两个竖直滑移面相垂直（滑移方向平行交线方向），交线为 2 次旋转轴，见图 2.20（c）；④反映面（或水平滑移面）与水平滑移面相交，在滑移方向的 1/4t 处（t 为周期）产生 2 次螺旋转，见图 2.20（d）、（e）；⑤两个滑移面之一是水平滑移面时，在水平滑移方向的 1/4t 处产生 2 次螺旋轴，见图 2.20（f）、（g）。

4.2.4　由带心点阵所派生的对称要素

①底心点阵：a）有垂直底心平面的反映面，就有与反映面平行的滑移面，相互间为 1/4t，见图 2.20（h）；b）若有竖直方向的滑移面，就有和它平行的 n 滑移面，相互间隔为 1/4t，见图 2.20（i）。②侧心点阵：a）有垂直于 a 轴方向的反映面 m，则此 m 反映必包含有 n 滑移面，它们相互重合，见图 2.20（j）；b）有垂直于 a 轴方向的 b 滑移面，则 b 滑移面必包含有 c 滑移面，它们相互重合，见图 2.20（k）。③面心点阵：三维的底心点阵，所以适用底心点阵的组合规律，通过组合可出现 d 滑移面。④体心点阵：a）有对称面 m，平行它的方向必有斜向滑移面 n，它们相互间隔为 1/4t，见图 2.20（l）；b）有水平滑移面，必有平行它的竖直滑移面，它们相互间隔为 1/4t，见图 2.20（m）。



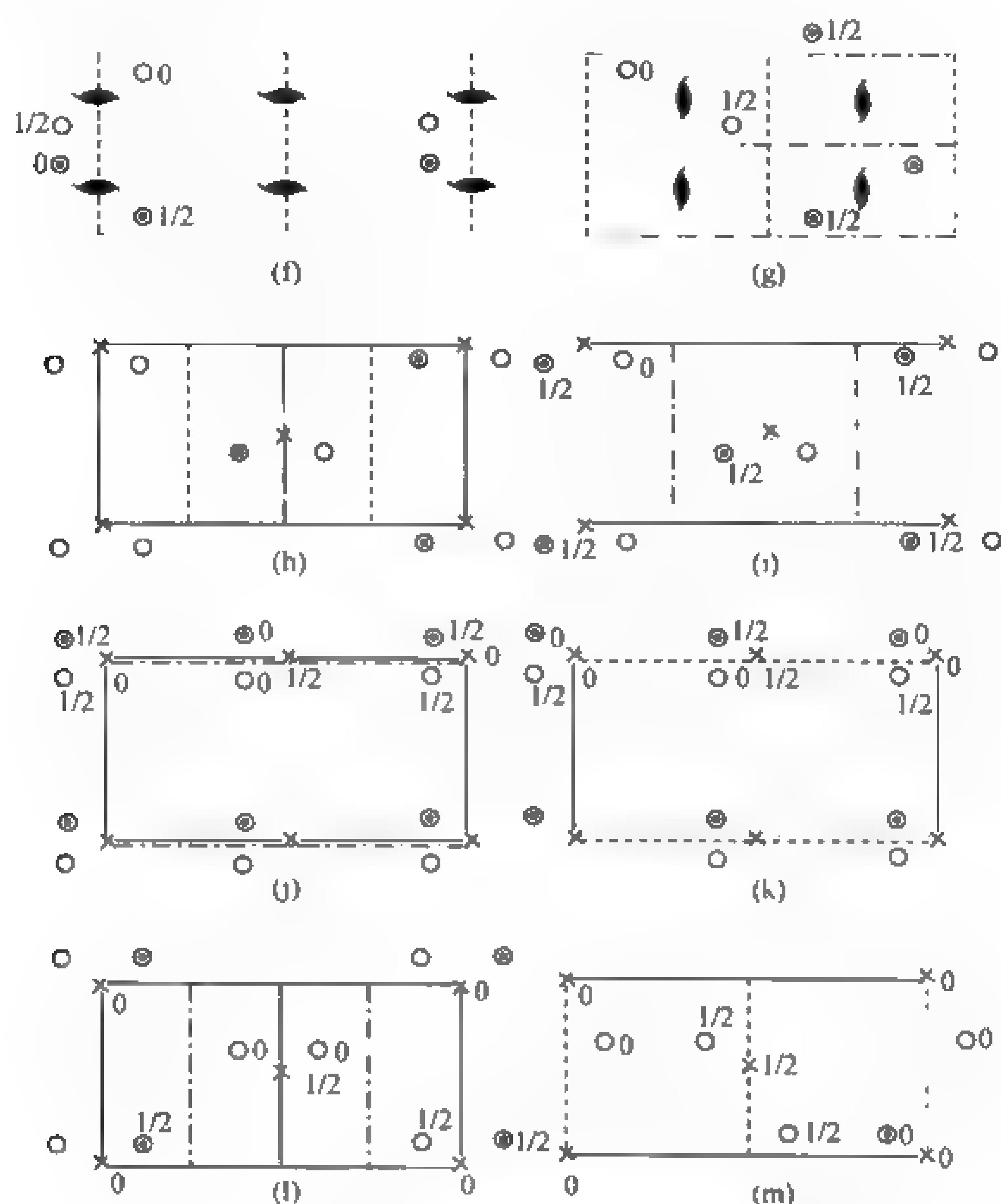


图 2.20 对称要素组合规律图

4.3 平面群

平面群是空间对称要素一切可能的组合在二维平面上的投影，共有 17 个平面群，如图 2.21 所示。以 *P*2 平面群为例，讨论其对称要素的组合过程。将图 2.22（a）中 2 次旋转点对称要素配置到网格原点上，见图 2.22（b）。进行平移对称操作的结果是使网格的每个结点均配置了 2 次旋转点，见图 2.22（c），这样的配置引起了附加的 2 次旋转点。这些 2 次旋转点在图 2.22（c）中是在晶胞的（0，1/2）、（1/2，0）及（1/2，1/2）处。将已配置了上述对称要素的晶胞进行二维方向的平移，其结果如图 2.22（c）所示。此时，这个二维方向无限伸展的平面群即为 *P*2。

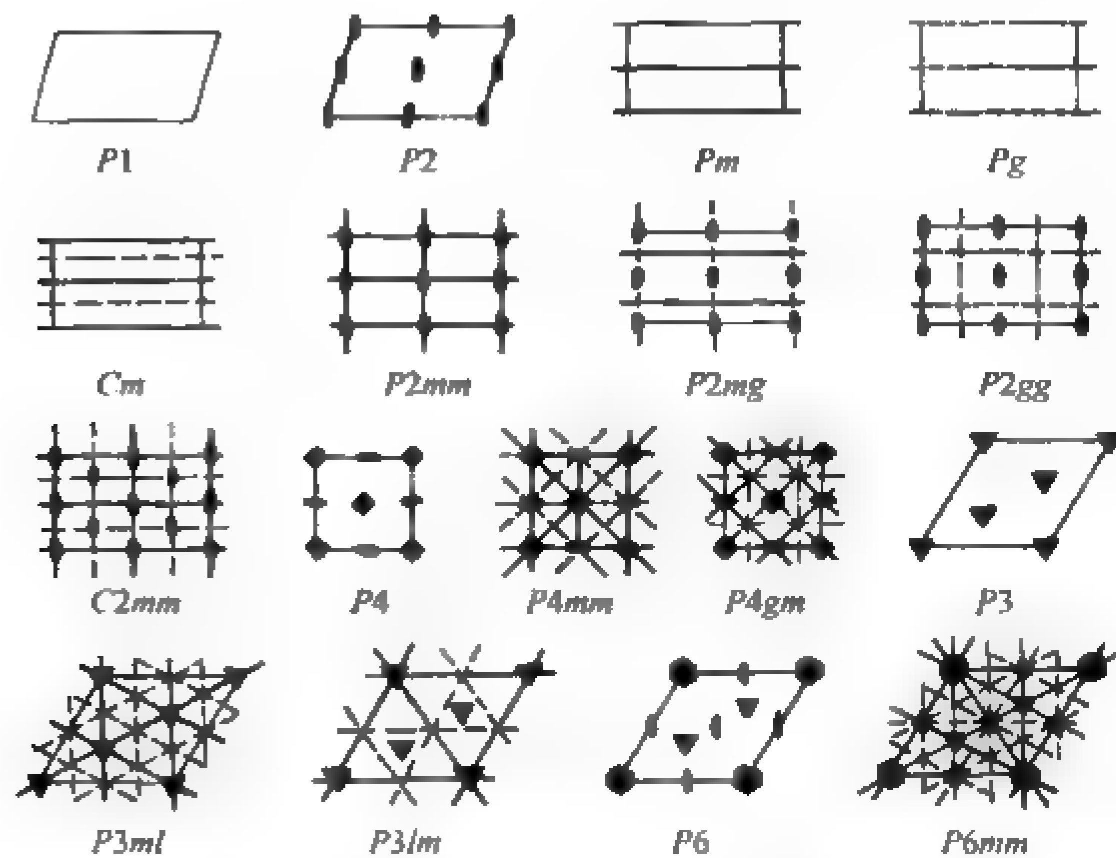


图 2.21 17 个平面群及其符号

粗实线及虚线分别表示镜面和滑移面，其方位与纸面垂直

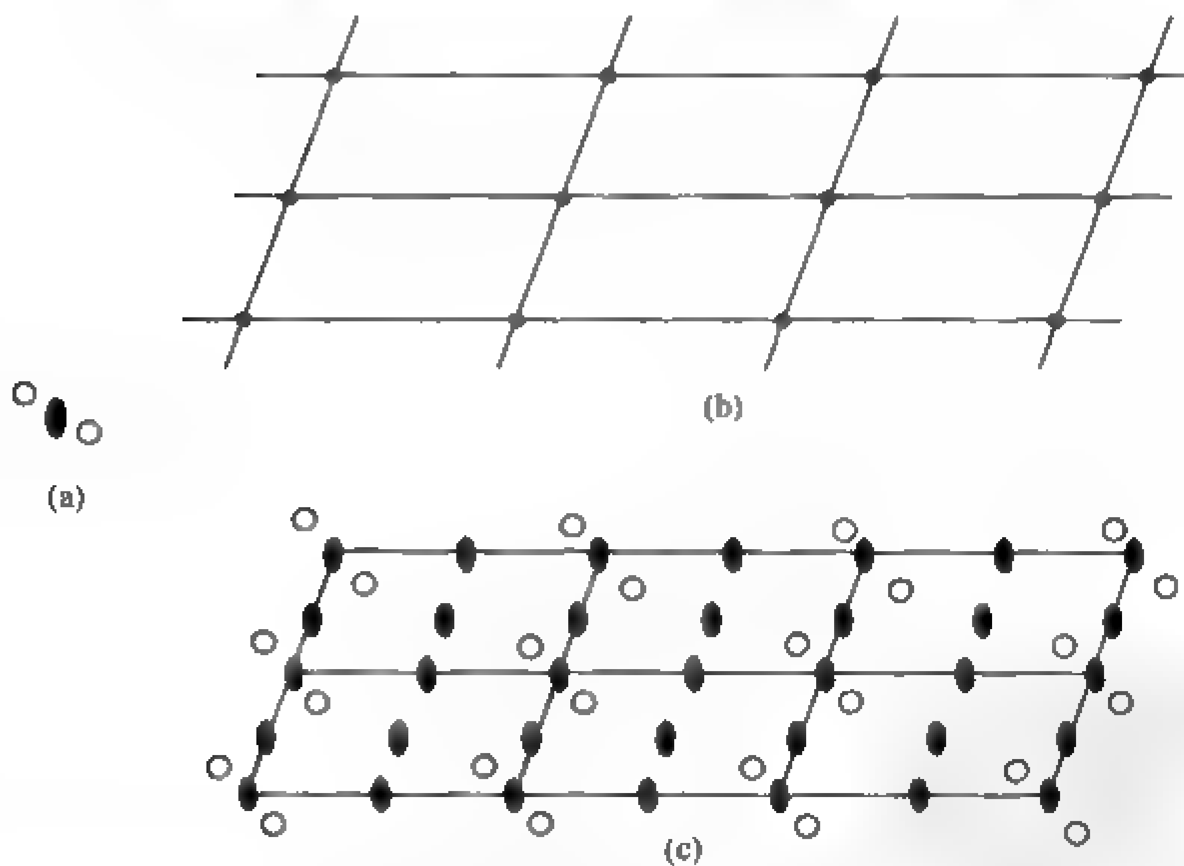


图 2.22 平面群 P2 的组合示意图

在国际表中平面群符号可由 4 个位置（最多是 4 个位置）的符号表示。第一个位置表示晶胞类型，第二个位置表示垂直于纸面的旋转点是一个数字（2、3、4、6），第三及第四位置表示垂直于单位平移矢量的对称要素。如 *P*2 平面群，*P* 表示素格子，2 表示 2 次旋转点。平面群 *P2gg* 中前两位字符仍表示素格子及 2

次旋转点，第二及第四位置上的 gg 表示垂直于平移基矢量 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 方向均有滑移线。$P2gg$ 的对称要素及等效点分布如图 2.23 所示。

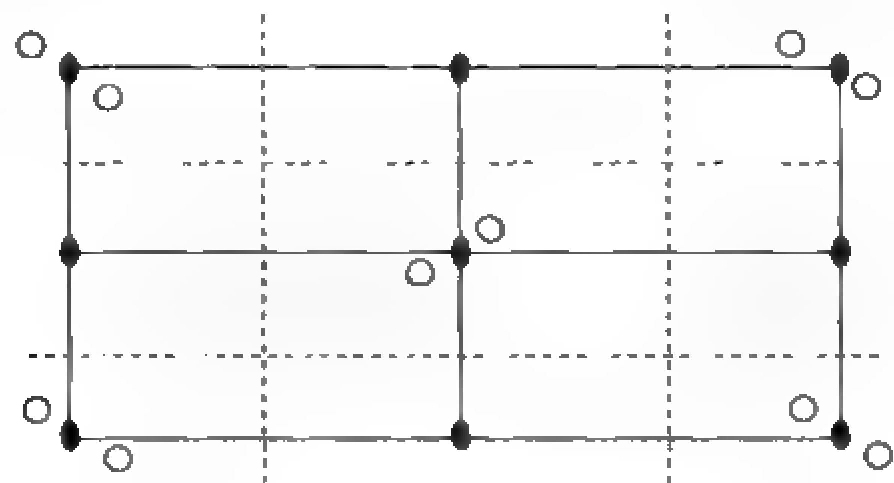


图 2.23 $P2gg$ 平面群的表示

图中规定 x 轴方向是从上至下，y 轴方向是从左至右。原点选在图形左上角的结点上。网格中点的位置用分数坐标表示。国际表中给出了 $P2gg$ 的不对称单位。不对称单位是指单位晶胞（或单位网格）中不能由对称操作产生的非重复部分。对于 $P2gg$，范围为 $0 \leqslant x \leqslant 1/2$，$0 \leqslant y \leqslant 1/2$ 的 1/4 网格称为不对称单位。网格的其他部分可由该不对称单位通过对称操作而产生。下面列出了各种等效点位置的分数坐标：

重复点数	点的符号	点的对称	坐　　标	反射情况
4	c	1	$x,y;x,y;\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y;\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y$	hk：无
2	b	2	$\frac{1}{2}$，0；2，$\frac{1}{2}$	$h0$：$h=2n$ $0k$：$k=2n$
2	a	2	0，0；$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$	条件同上，外加 hk： $h+k=2n$

4.4 空间群

空间群是点对称操作和平移对称操作的对称要素全部可能的组合，点群反映的是晶体外形上的对称关系，而空间群则表示了晶体结构内部原子及离子间的对称关系，空间群共 230 个，它分属于 32 个点群。

4.4.1 空间群符号

空间群符号只能把原始的对称要素表示出来，而把推导出来的其他对称要素

略去。与点群一样，空间群符号有两种——国际符号（HM 符号）和申弗利斯（Schoenflies）符号。国际符号中，前一部分为空间格子类型符号 P、C（A、B）、I、F，后一部分与该空间群所属的点群的国际符号基本相同，只是在相应的位置上换上了内部对称要素的符号。如点群 $C_{2h}-2/m$，考虑格子类型及相应的内部对称要素，则有

$$C_{2h}^{1}-P2/m \qquad C_{2h}^{2}-P2_1/m \qquad C_{2h}^{3}-C2/m$$

$$C_{2h}^{4}-P2/c \qquad C_{2h}^{5}-P2_1/c \qquad C_{2h}^{6}-C2/c$$

这样共有 6 个空间群，它们的申弗利斯符号是在其所属的点群的申弗利斯符号的右上角加一个数字编号（1 ~6）。230 个空间群列于表 2. 6 中。

表 2. 6　230 个空间群

晶系	点群		空　间　群						
	Schfl	HM							
三斜	C_1	1	$P1$						
	C_i	$\bar{1}$*	$P\bar{1}$						
单斜	$C_2^{(1-3)}$	2	$P2$	$P2_1$	$C2$				
	$C_s^{(1-4)}$	m	Pm	Pc	Cm	Cc			
	$C_{2h}^{(1-6)}$	$2/m$*	$P2/m$	$P2_1/m$	$C2/m$	$P2/c$	$P2_1/c$	$C2/c$	
正交	$D_2^{(1-9)}$	222	$P222$	$P222_1$	$P2_12_12$	$P2_12_12_1$	$C222_1$	$C222$	$F222$
			$I222$	$I2_12_12_1$					
	$C_{2v}^{(1-22)}$	$mm2$	$Pmm2$	$Pmc2_1$	$Pcc2$	$Pma2$	$Pca2_1$	$Pnc2$	$Pmn2_1$
			$Pba2$	$Pna2_1$	$Pnn2$	$Cmm2$	$Cmc2_1$	$Ccc2$	$Amm2$
			$Abm2$	$Ama2$	$Aba2$	$Fmm2$	$Fdd2$	$Imm2$	$Iba2$
			$Ima2$						
	$D_{2h}^{(1-28)}$	mmm*	$Pmmm$	$Pnnn$	$Pccm$	$Pban$	$Pmma$	$Pnna$	$Pmna$
			$Pcca$	$Pbam$	$Pccn$	$Pbcm$	$Pnnm$	$Pmmn$	$Pbcn$
			$Pbca$	$Pnma$	$Cmcm$	$Cmca$	$Cmmm$	$Cccm$	$Cmma$
			$Ccca$	$Fmmm$	$Fddd$	$Immm$	$Ibam$	$Ibca$	$Imma$
四方	$C_4^{(1-6)}$	4	$P4$	$P4_1$	$P4_2$	$P4_3$	$I4$	$I4_1$	
	$S_4^{(1-2)}$	$\bar{4}$	$P\bar{4}$	$I\bar{4}$					
	$C_{4h}^{(1-6)}$	$4/m$*	$P4/m$	$P4_2/m$	$P4/n$	$P4_2/n$	$I4/m$	$I4_1/a$	
	$D_4^{(1-10)}$	422	$P422$	$P42_12$	$P4_122$	$P4_12_12$	$P4_222$	$P4_22_12$	$P4_322$
			$P4_32_12$	$I422$	$I4_122$				
	$C_{4v}^{(1-12)}$	$4mm$	$P4mm$	$P4bm$	$P4_2cm$	$P4_2nm$	$P4cc$	$P4nc$	$P4_2mc$
			$P4_2bc$	$I4mm$	$I4cm$	$I4_1md$	$I4_1cd$		

续表

晶系	点群		空间群						
	Schfl	HM							
四方	$D_{2d}^{(1-12)}$	$\bar{4}2m$	$P\bar{4}2m$	$P\bar{4}2c$	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{4}2_1c$	$P\bar{4}m2$	$P\bar{4}c2$	$P\bar{4}b2$
			$P\bar{4}n2$	$I\bar{4}m2$	$I\bar{4}c2$	$I\bar{4}2m$	$I\bar{4}2d$		
	$D_{4h}^{(1-20)}$	$4/mmm$*	$P4/mmm$	$P4/mcc$	$P4/nbm$	$P4/nnc$	$P4/mbm$	$P4/mnc$	$P4/nmm$
			$P4/ncc$	$P4_2/mmc$	$P4_2/mcm$	$P4_2/nbc$	$P4_2/nnm$	$P4_2/mbc$	$P4_2/mnm$
			$P4_2/nmc$	$P4_2/ncm$	$I4/mmm$	$I4/mcm$	$I4_1/amd$	$I4_1/acd$	
三方	$C_3^{(1-4)}$	3	$P3$	$P3_1$	$P3_2$	$R3$			
	$C_{3i}^{(1-2)}$	$\bar{3}$*	$P\bar{3}$	$R\bar{3}$					
	$D_3^{(1-7)}$	32	$P312$	$P321$	$P3_112$	$P3_121$	$P3_212$	$P3_221$	$R32$
	$C_{3v}^{(1-6)}$	$3m$	$P3m1$	$P31m$	$P3c1$	$P31c$	$R3m$	$R3c$	
	$D_{3d}^{(1-6)}$	$\bar{3}m$*	$P\bar{3}1m$	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}c1$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}c$	
六方	$C_6^{(1-6)}$	6	$P6$	$P6_1$	$P6_5$	$P6_2$	$P6_4$	$P6_3$	
	$C_{3h}^{(1)}$	$\bar{6}$	$P\bar{6}$						
	$D_{6h}^{(1-2)}$	$6/m$*	$P6/m$	$P6_3/m$					
	$D_6^{(1-6)}$	622	$P622$	$P6_122$	$P6_522$	$P6_222$	$P6_422$	$P6_322$	
	$C_{6v}^{(1-4)}$	$6mm$	$P6mm$	$P6cc$	$P6_3cm$	$P6_3mc$			
	$D_{3h}^{(1-4)}$	$\bar{6}m2$	$P\bar{6}m2$	$P\bar{6}c2$	$P\bar{6}2m$	$P\bar{6}2c$			
	$D_{6h}^{(1-4)}$	$6/mmm$*	$P6/mmm$	$P6/mcc$	$P6_3/mcm$	$P6_3/mmc$			
立方	$T^{(1-5)}$	23	$P23$	$F23$	$I23$	$P2_13$	$I2_13$		
	$T_h^{(1-7)}$	$m\bar{3}$*	$Pm3$	$Pn3$	$Fm3$	$Fd3$	$Im3$	$Pa3$	$Ia3$
	$O^{(1-8)}$	432	$P432$	$P4_232$	$F432$	$F4_132$	$I432$	$P4_332$	$P4_132$
			$I4_132$						
	$T_d^{(1-6)}$	$\bar{4}3m$	$P\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$	$I\bar{4}3m$	$P\bar{4}3n$	$F\bar{4}3c$	$I\bar{4}3d$	
	$O_h^{(1-10)}$	$m\bar{3}m$*	$Pm\bar{3}m$	$Pn\bar{3}n$	$Pm\bar{3}n$	$Pn\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}c$	$Fd\bar{3}m$
			$Fd\bar{3}c$	$Im\bar{3}m$	$Ia\bar{3}d$				

注：Schfl 为申弗利斯符号，HM 为国际符号；* 为有心点群（对应的空间群亦有心）。

4.4.2 等效点系

等效点系是利用一个空间群中所有对称要素的操作由一个原始点推导出来的规则点系。由于原始点与空间群中对称要素的相对位置有区别，可以推导出数种等效点系。一般等效点系：从原始点在一般位置上（也包括原始点在螺旋轴及滑移面上）推导出来的等效点系称为一般等效点系。特殊等效点系：从与对称要素

有特殊的位置关系（如位于对称面、对称轴、对称要素的交点、对称中心或旋转反伸中心上）的点所得出的等效点系称为特殊等效点系。由于各等效点系的对称要素的位置有别，其本身的对称程度也有区别。一般等效点系的对移程度最低。一套等效点系在一个晶胞中所具有的等效点数称为该等效点系的重复点数。在一个空间群中，等效点系可在X射线结晶学国际表上查到。

4.4.3 空间群表的说明与使用

在国际表中，每个空间群图表占两页篇幅，其内容是：

左页：

标题第一行：

①空间群的简略HM符号，单斜、正交、四方和六方晶系空间群的HM符号与晶轴的选取有关（表2.7）。

②空间群的申弗利斯符号，如 $C2/m$ 的符号是 C_{2h}^3（平面群没有这一项）。

③空间群的点群的简略HM符号，如 $C2/m$ 的点群的简略HM符号是 $2/m$。将空间群的申弗利斯符号右上角的序号去掉，就得其点群的申弗利斯符号。

④晶系的名称。

标题第二行：

①空间群的序号。

②空间群的完全HM符号，如 $C2/m$ 的完全符号是 $C12/m1$。

③帕特森对称性。

某些空间群标题有三行，第三行的内容是原点选择（origin choice），或是坐标轴定向和单胞选择。

空间群的图示：

标题之下的空间群图标出了对称要素的相对位置和取向，并图示一般等效位置，即一组在对称性上等效的一般位置的配置。

原点（origin）：

原点的选择应有利于晶体结构测定的计算及其描述，空间群图表选择原点的习惯：

①90种中心对称的空间群，选对称中心为原点。如其中24种空间群含有不在对称中心的高对称性点，就再选高对称性点为原点。

②空间群 $P2_12_12_1$ 的3个方向上的 2_1 螺旋轴互不相交，此时原点取位于3对 2_1 轴的中心，其他一些含有 $2_12_12_1$ 为子群的非中心对称空间群也照此方式取原点。

③非中心对称空间群，原点一般取在最高对称点处。若位置对称性都不比1

高，通常把原点放在螺旋轴上或在滑移面上，或在若干这样的对称元素的交点上。

空间群图表在原点这一条中首先给出原点的位置对称性，然后标出通过原点的对称元素。对于原点有两种选法的空间群，还给出该原点相对于另一原点的关系。

不对称单位（asymmetric unit）：

不对称单位指该空间群独立对称操作的空间，包含了为充分描述晶体结构所必需的一切信息。

对称操作（symmetric operations）（表 2.8 和表 2.9）：

列出了从任意点（x，y，z）的位置出发，用所有的空间对称操作进行变换得出的位置（一般位置），及在对称操作中基本对称操作类型及相应对称元素的方向和位置。

表 2.7　HM 符号的对称性方向

布拉维晶系		第一位 HM 符号的对称性方向		
		第一位	第二位	第三位
二维	斜交	平面中的旋转点		
	矩形		[10]	[01]
	正方		$\left\{\begin{matrix}[10]\\ [01]\end{matrix}\right\}$	$\left\{\begin{matrix}[1\bar{1}]\\ [11]\end{matrix}\right\}$
	六角		$\left\{\begin{matrix}[10]\\ [01]\\ [\bar{1}\bar{1}]\end{matrix}\right\}$	$\left\{\begin{matrix}[1\bar{1}]\\ [12]\\ [2\bar{1}]\end{matrix}\right\}$
三维	三斜	无		
	单斜	[010]（唯一性轴 b） [001]（唯一性轴 c）		
	正交	[100]	[010]	[001]
	四方	[001]	$\left\{\begin{matrix}[100]\\ [010]\end{matrix}\right\}$	$\left\{\begin{matrix}[1\bar{1}0]\\ [110]\end{matrix}\right\}$
	六方	[001]	$\left\{\begin{matrix}[100]\\ [010]\\ [\bar{1}\bar{1}0]\end{matrix}\right\}$	$\left\{\begin{matrix}[1\bar{1}0]\\ [120]\\ [\bar{2}\bar{1}0]\end{matrix}\right\}$
	菱面体（六角坐标）	[001]	$\left\{\begin{matrix}[100]\\ [010]\\ [\bar{1}\bar{1}0]\end{matrix}\right\}$	

续表

布拉维晶系		第一位 HM 符号的对称性方向		
		第一位	第二位	第三位
维	菱面体（菱面体坐标）	[111]	$\left\{\begin{matrix}[1\bar{1}0]\\ [01\bar{1}]\\ [\bar{1}01]\end{matrix}\right\}$	
	立方	$\left\{\begin{matrix}[100]\\ [010]\\ [001]\end{matrix}\right\}$	$\left\{\begin{matrix}[111]\\ [1\bar{1}\bar{1}]\\ [\bar{1}1\bar{1}]\\ [\bar{1}\bar{1}1]\end{matrix}\right\}$	$\left\{\begin{matrix}[1\bar{1}0] & [110]\\ [01\bar{1}] & [011]\\ [\bar{1}01] & [101]\end{matrix}\right\}$

右页：

生成操作的选择（generators selected）：

位于空间群图表右页上方。选择生成操作的原则：

①同晶类的空间群尽可能选同类对称操作。

②生成操作及其顺序要选择突出该空间群的尽可能多的子群。

③生成操作应选择适当，使得操作的乘幂的乘积生成该空间群的对称操作时仅出现二次乘幂。

④中心对称空间群总是选某反伸操作（尽可能位于坐标原点的反伸中心）作为生成操作。

位置（positions）：

在空间群图表中的位置条款下从左至右给出：

①Wyckoff 位置的多重性（multiplicity）。

②Wyckoff 符号（Wyckoff symbol）。

③位置对称性（site symmetry）。

④坐标（coordinates）。

⑤反射条件（reflection conditions）。

表 2.8 对称要素的印刷符号及其相应的对称操作

印刷符号	对称要素及其方向	产生滑移或螺旋向量的对称操作
m	反映面，镜面 反映线，镜线（二维） 反映点，镜点（一维）	通过一个面的反映 通过一个线的反映 通过一个点的反映
a，b 或 c	轴向滑移面	按滑移矢量，通过一个面滑移反映
a	⊥［010］或⊥［001］	$\frac{1}{2}a$
b	⊥［001］或⊥［100］	$\frac{1}{2}b$

续表

印刷符号	对称要素及其方向	产生滑移或螺旋向量的对称操作
c	⊥ [100] 或⊥ [010]	$\frac{1}{2}c$
	⊥ $[1\bar{1}0]$ 或⊥ [110]	$\frac{1}{2}c$
	⊥ [100] 或⊥ [010] 或⊥ $[\bar{1}10]$	$\frac{1}{2}c$ 六方坐标系统
	⊥ [110] 或⊥ [120] 或⊥ [210]	$\frac{1}{2}c$ 六方坐标系统
n	对角线滑移面	按滑移矢量，通过一个面滑移反映
	⊥ [001]；⊥ [100]；⊥ [010]	$\frac{1}{2}(a+b)$；$\frac{1}{2}(b+c)$；$\frac{1}{2}(a+c)$
	⊥ $[1\bar{1}0]$；⊥ $[01\bar{1}]$；⊥ $[\bar{1}01]$	$\frac{1}{2}(a+b+c)$
	⊥ [110]；⊥ [011]；⊥ [101]	$\frac{1}{2}(-a+b+c)$；$\frac{1}{2}(a-b+c)$；$\frac{1}{2}(a+b-c)$
d	金刚石滑移面	按滑移向量，通过一个面滑移反映
	⊥ [001]；⊥ [100]；⊥ [010]	$\frac{1}{4}(a\pm b)$；$\frac{1}{4}(b\pm c)$；$\frac{1}{4}(c\pm a)$
	⊥ $[1\bar{1}0]$；⊥ $[01\bar{1}]$；⊥ $[\bar{1}01]$	$\frac{1}{4}(a+b\pm c)$；$\frac{1}{4}(\pm a+b+c)$；$\frac{1}{4}(a\pm b+c)$
	⊥ [110]；⊥ [011]；⊥ [101]	$\frac{1}{4}(-a+b\pm c)$；$\frac{1}{4}(\pm a-b+c)$；$\frac{1}{4}(a\pm b-c)$
g	滑移线（二维）	按滑移向量，通过一条线滑移反映
	⊥ [01]；⊥ [10]	$\frac{1}{2}a$；$\frac{1}{2}b$
1	无	全等
2，3，4，6	n 次旋转轴，n n 次旋转点，n（二维）	绕一个轴反时针旋转 360°/n 绕一点反时针旋转 360°/n
$\bar{1}$	对称中心，反伸中心	通过一个点反伸
$\bar{2}=m$，$\bar{3}$，$\bar{4}$，$\bar{6}$	旋转反伸轴 $\bar{n}$	绕一个轴反时针旋转 360°/n，然后通过轴上一个点反伸
2_1 3_1，3_2 4_1，4_2，4_3 6_1，6_2，6_3，6_4，6_5	n 次螺旋轴，n	绕一个轴按右手方向旋转 360°/n，并按螺距（P/n）t 螺旋移动，这里 t 是螺旋方向上平行该轴最短点阵平移矢量

表 2.9　一维、二维、三维空间对称要素的图形符号

(a) 垂直于投影面的对称面（三维）及图形中的对称线（二维）

对称面或对称线	图形符号	与点阵平移矢量平行或与投影面垂直的晶胞中的滑移量	印刷符号
反映面，镜面 反映线，镜线（二维）	———	没有	m
轴向滑移面 滑移线（二维）	- - - - - -	沿平行于投影面的$\frac{1}{2}$ 沿面中线的$\frac{1}{2}$	a，b 或 c g
轴向滑移面	· · · · · ·	垂直投影面的$\frac{1}{2}$	a，b 或 c
“对角线”滑移面	—·—·—	沿平行于投影面的线的$\frac{1}{2}$ 垂直于投影面的$\frac{1}{2}$	n
“金刚石”滑移面 （一对平面，只有在带心晶胞中存在）	—·　·←·— —·—·→·—	沿平行于投影面的线的$\frac{1}{4}$及垂直投影面的$\frac{1}{4}$（对于垂直分量为正） 箭头表示平行于投影面的方向	d

(b) 平行于投影面的对称面

对称平面	图形符号	在平行于投影面的点阵平移矢量的晶胞中的滑移向量	印刷符号
反映面，镜面		没有	m
“轴向”滑移面		箭头方向的$\frac{1}{2}$处	a，b 或 c
“轴向”滑移面		两个箭头方向任一个的$\frac{1}{2}$处	a，b 或 c
“对角线”滑移面		箭头方向的$\frac{1}{2}$处	n
“金刚石”滑移面 （一对平面，只在有心晶胞中出现）	$\frac{3}{8}$　$\frac{1}{8}$	箭头方向的$\frac{1}{2}$处，滑移矢量始终是一个带心矢量的一半，即常规晶胞的对角线的$\frac{1}{4}$	d

(c) 垂直于投影面的对称轴（三维）及图面上的对称点（二维）

对称轴或对称点	图形符号	在平行轴方向点阵的最小右旋平移距离	印刷符号
自身	无	无	1
2 次旋转轴 2 次旋转点（二维）		无	2
2 次螺旋轴“2_1”		$\frac{1}{2}$	2_1
3 次旋转轴 3 次旋转点（二维）		无	3
3 次螺旋轴“3_1”		$\frac{1}{3}$	3_1
3 次螺旋轴“3_2”		$\frac{2}{3}$	3_2
4 次旋转轴 4 次旋转点（二维）		无	4
4 次螺旋轴“4_1”		$\frac{1}{4}$	4_1
4 次螺旋轴“4_2”		$\frac{1}{2}$	4_2
4 次螺旋轴“4_3”		$\frac{3}{4}$	4_3
6 次旋转轴 6 次旋转点（二维）		无	6
6 次螺旋轴“6_1”		$\frac{1}{6}$	6_1
6 次螺旋轴“6_2”		$\frac{1}{3}$	6_2
6 次螺旋轴“6_3”		$\frac{1}{2}$	6_3
6 次螺旋轴“6_4”		$\frac{2}{3}$	6_4
6 次螺旋轴“6_5”		$\frac{5}{6}$	6_5
对称中心，反伸中心“$\bar{1}$” 反映点，镜点		无	$\bar{1}$

续表

对称轴或对称点	图形符号	在平行轴方向点阵的最小右旋平移距离	印刷符号
带有对称中心的 2 次轴		无	2/m
带有对称中心的 2 次螺旋轴		$\frac{1}{2}$	$2_1/m$
倒反轴 "$\bar{3}$"		无	$\bar{3}$
倒反轴 "$\bar{4}$"		无	$\bar{4}$
带有对称中心的 4 次旋转轴		无	4/m
带有对称中心的 4_2 次旋转轴		$\frac{1}{2}$	$4_2/m$
倒反轴 "6"		无	6
带对称中心的 6 次旋转轴		无	6/m
带对称中心的 6_3 次旋转轴		$\frac{1}{2}$	$6_3/m$

(d) 平行于投影面的对称轴

对　称　轴	图形符号	在平行轴方向点阵的最小平移距离	印刷符号
2 次旋转轴		无	2
2 次螺旋轴 "2_1"		$\frac{1}{2}$	2_1
4 次旋转轴		无	4
4 次螺旋轴 "4_1"		$\frac{1}{4}$	4_1
4 次螺旋轴 "4_2"		$\frac{1}{2}$	4_2
4 次螺旋轴 "4_3"		$\frac{3}{4}$	4_3
倒反轴 "4"		无	$\bar{4}$

特殊投影的对称性（symmetry of special projections）：
列出了该空间群的沿 3 个方向的投影的对称性。
在每一投影方向后列出空间群沿该方向投影所得平面群的 HM 符号。
随后一行列出平面群惯用坐标的单位矢量。
列出投影结构的平面群，原点相对于空间群的单胞的位置。
最大不同构子群（maximal non-isomorphic subgroups）：
分为以下三组：
①同平移子群。
②Ⅱa1 同晶类子群，空间群与子群惯用晶胞一样。
③Ⅱb1 中晶类子群，子群的惯用晶胞比空间群的大。
最低指数的最大同构子群（maximal isomorphic subgroups of lowest index）。
最小不同构超群（minimal non-isomorphic supergroups）。

第三章　倒易点阵及晶体衍射方向

1. 布拉格定律

一定波长的X射线或入射电子与晶体试样相互作用，可以用布拉格定律来表征产生衍射的条件。如图3.1所示，设平行电子束σ_0入射到晶体中面间距为d_{hkl}的晶体面网组（hkl），在入射波前SS'处，两电子波位相相同，如果左边一支波经历波程$PA+AD=n\lambda$，n为零或正整数，则两支波离开晶体后达到新波前TT'时，将具有相同的位相，相干结果可以达到衍射极大；反之，若$PA+AD\neq n\lambda$，则达到TT'时，它们位相不同，不能相干得到衍射极大。

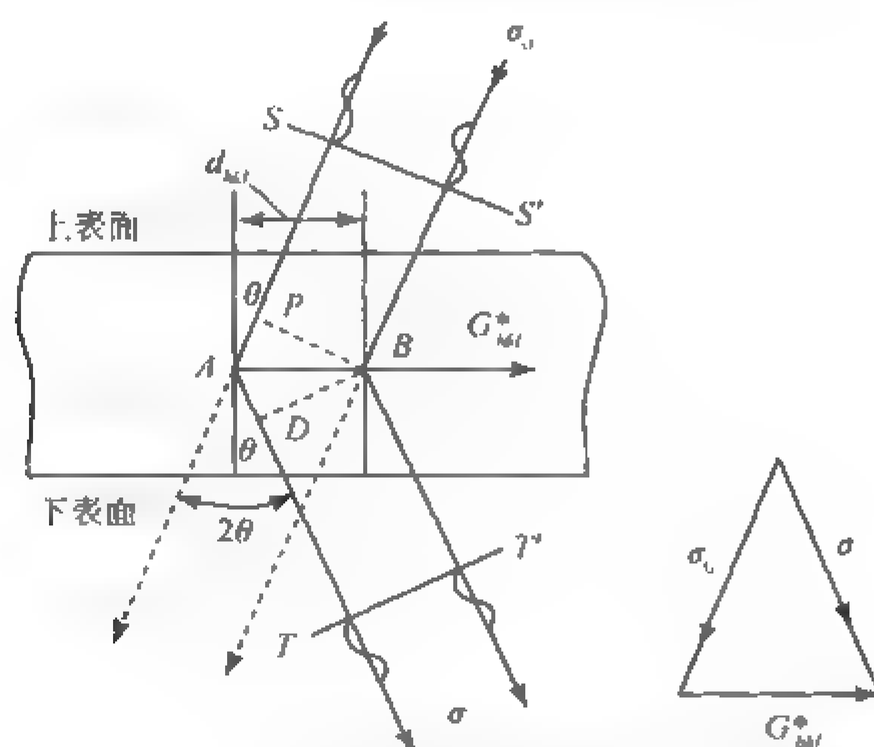


图3.1　布拉格定律的几何说明

由图3.1可知，

$$PA+AD=2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda \tag{3.1}$$

此即布拉格方程，n称为衍射级数。式（3.1）也可以写成

$$2\left(\frac{d_{hkl}}{n}\right)\sin\theta=\lambda$$

因为$d_{hkl}/n=d_{nh,nk,nl}$，故可把n级（hkl）反射看成与（hkl）平行但面网间距缩小n倍的（nh，nk，nl）的一级反射。这样，布拉格方程可以写成一般形式：

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \tag{3.1a}$$

还可以写成下述形式：

$$\sin\theta = \frac{1/d_{hkl}}{2/\lambda} \tag{3.1b}$$

只要满足布拉格方程，就获得了产生衍射极大的条件。式（3.1a）中，d_{hkl}为晶体中晶面组（hkl）的晶面间距；λ 为入射电子束的波长；θ 为入射电子束方向相对于晶体（hkl）的掠射角。

倒易点阵是埃瓦尔德（Ewald P P）在 1913 年建立的一种晶体学表达方法。X 射线和电子衍射的研究对象是晶体，晶体结构的三维周期性可以用点阵的平移对称来描述，称为晶体点阵。晶体点阵不但是一种数学表达，而且有着严格的物理概念。倒易点阵是晶体点阵的倒易，是对晶体点阵（也称正点阵）的一种数学表达，纯粹是一种数学模型。在晶体结构分析中，通常把晶体内部结构称为正空间，而晶体对 X 射线和电子的衍射称为倒易空间。

正点阵中一维的点阵方向与倒易点阵中二维的倒易点阵平面对应，而前者中二维点阵平面又与后者中一维的倒易点阵方向对应。用倒易点阵分析晶体几何关系要比正点阵方便。例如，点阵平面在三维空间中的取向和转动可以用相应的倒易点阵方向或倒易点阵来描述。从电子衍射的几何关系看，电子衍射图相当于一个二维倒易点阵平面的投影，每一个衍射斑点与一个倒易阵点对应。这样，就可以从单晶的电子衍射图绘制倒易点阵。反之，也可以利用倒易点阵解释各种电子衍射图的几何特征。

倒易点阵已成为 X 射线分析、电子衍射分析研究工作中不可缺少的基础理论。

2. 倒易点阵

2.1 倒易点阵定义

若已知晶体点阵的单位矢量 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$，可以定义倒易点阵的单位矢量 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$，该点阵的方向矢量垂直于同名指数的晶体平面，它的大小等于同名指数晶面间距的倒数，该点阵称为倒易点阵。若将晶体点阵空间称为正空间，则倒易点阵的空间称为倒易空间。

如图 3.2 所示，取一晶体单胞，晶体点阵的单位矢量为 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$，相应点阵的 6 个参数是 a、b、c、α、β 和 γ。而此晶体点阵的倒易点阵所具有的 3 个单位倒易矢量为 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$ 和 $\boldsymbol{c}^*$。相应的倒易点阵的 6 个参数是 a^*、b^*、c^*、α^*、β^* 和 γ^*。根据倒易点阵的定义可求出 a^*。其表达式为

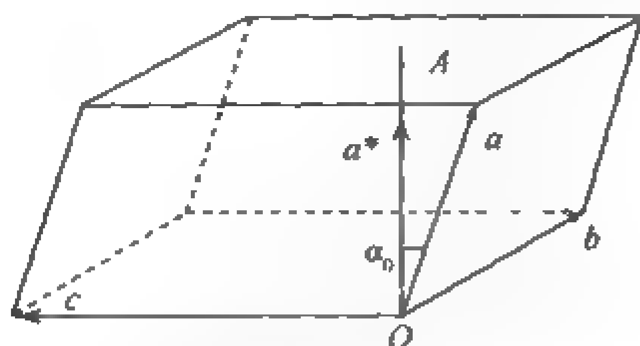


图 3.2　正点阵与倒易点阵和基矢量的相互关系

$$a^* = R^*_{100} = 1/d_{100} = 1/h_{100} \tag{3.2}$$

式（3.2）中的 h_{100} 为晶体平行六面体单胞中垂直于（100）面的高 OA。设 OA 与 $\boldsymbol{a}$ 的夹角为 α_0。则以下两个同名基矢的标量积应有如下结果：

$$\boldsymbol{a}^* \cdot \boldsymbol{a} = a^* \cdot a \cdot \cos\alpha_0 = h_{100}/h_{100} = 1$$

同理，倒易点阵基矢量 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$ 和 $\boldsymbol{c}^*$ 有下列性质：

$$\boldsymbol{a}^* \cdot \boldsymbol{a} = \boldsymbol{b}^* \cdot \boldsymbol{b} = \boldsymbol{c}^* \cdot \boldsymbol{c} = 1 \tag{3.3}$$

式（3.3）说明正点阵与倒易点阵的同名基矢量的点乘积等于1。由式（3.3）可得倒易基矢长度为

$$\begin{aligned} a^* &= [a\cos(\boldsymbol{a} \wedge \boldsymbol{a}^*)]^{-1} \\ b^* &= [b\cos(\boldsymbol{b} \wedge \boldsymbol{b}^*)]^{-1} \\ c^* &= [c\cos(\boldsymbol{c} \wedge \boldsymbol{c}^*)]^{-1} \end{aligned} \tag{3.4}$$

从图 3.2 中可以看出，正点阵与倒易点阵的异名基矢量之间是相互垂直的，即 $\boldsymbol{a}^* \perp \boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{a}^* \perp \boldsymbol{c}$，所以有下列关系式：

$$\boldsymbol{a}^* \cdot \boldsymbol{b} = \boldsymbol{a}^* \cdot \boldsymbol{c} = \boldsymbol{b}^* \cdot \boldsymbol{a} = \boldsymbol{b}^* \cdot \boldsymbol{c} = \boldsymbol{c}^* \cdot \boldsymbol{a} = \boldsymbol{c}^* \cdot \boldsymbol{b} = 0 \tag{3.5}$$

式（3.5）说明正点阵与倒易点阵的异名基矢量的点乘积等于零。

定义晶体正点阵的单位基矢量（$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$）与倒易点阵的单位基矢量（$\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$ 和 $\boldsymbol{c}^*$）之间有如下关系：

$$\begin{aligned} \boldsymbol{a}^* &= \frac{\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}}{V} \\ \boldsymbol{b}^* &= \frac{\boldsymbol{c} \times \boldsymbol{a}}{V} \\ \boldsymbol{c}^* &= \frac{\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}}{V} \end{aligned} \tag{3.6}$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{a} &= \frac{\boldsymbol{b}^* \times \boldsymbol{c}^*}{V^*} \\ \boldsymbol{b} &= \frac{\boldsymbol{c}^* \times \boldsymbol{a}^*}{V^*} \\ \boldsymbol{c} &= \frac{\boldsymbol{a}^* \times \boldsymbol{b}^*}{V^*} \end{aligned} \tag{3.7}$$

式中，V 和 V^* 分别是正点阵和倒易点阵单胞的体积。倒易基矢量 $\boldsymbol{a}^*$ 在正点阵单胞基矢量 $\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 构成的平面法线方向，它的长度等于这个平面族的面间距的倒数。同理，$\boldsymbol{b}^*$ 与 $\boldsymbol{c}$、$\boldsymbol{a}$ 构成的平面正交，$\boldsymbol{c}^*$ 与 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 构成的平面相交，它们的长度也分别等于这两个平面族的面间距的倒数。

正倒点阵单胞的体积 V 和 V^* 分别等于 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 和 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$ 的三重标量积。

$$V=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}=\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}=\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b} \tag{3.8}$$

$$V^*=\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}^*\times\boldsymbol{c}^*=\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c}^*\times\boldsymbol{a}^*=\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{a}^*\times\boldsymbol{b}^* \tag{3.9}$$

分别以 a、b、c 乘式（3.6）两边即得出式（3.3）和式（3.5）的标量积关系。

由倒易基矢 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$ 组成的倒易矢量是

$$\boldsymbol{r}^*_{hkl}=h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^* \tag{3.10}$$

它的端点是 hkl 倒易阵点。如 h、k、l 取遍所有整数值，即构成一个无穷尽的倒易点阵，正如在正空间中 $\boldsymbol{r}_{uvw}=u\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c}$ 的端点处的阵点构成的一个正点阵一样。正点阵与倒易点阵有完全对应的倒易关系。

下面来讨论一下正点阵与倒易点阵基矢量之间的定量关系，假设它们基矢量的列矩阵间存在矩阵因子［M］，其关系式表示如下：

$$\begin{bmatrix}\boldsymbol{a}\\ \boldsymbol{b}\\ \boldsymbol{c}\end{bmatrix}=[M]\begin{bmatrix}\boldsymbol{a}^*\\ \boldsymbol{b}^*\\ \boldsymbol{c}^*\end{bmatrix} \tag{3.11}$$

等式两边分别右乘以正点阵的行矩阵［$\boldsymbol{a}\ \boldsymbol{b}\ \boldsymbol{c}$］，则有

$$\begin{bmatrix}\boldsymbol{a}\\ \boldsymbol{b}\\ \boldsymbol{c}\end{bmatrix}[\boldsymbol{a}\ \boldsymbol{b}\ \boldsymbol{c}]=[M]\begin{bmatrix}\boldsymbol{a}^*\\ \boldsymbol{b}^*\\ \boldsymbol{c}^*\end{bmatrix}[\boldsymbol{a}\ \boldsymbol{b}\ \boldsymbol{c}]=[M]\begin{bmatrix}\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{c}\\ \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c}\\ \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{c}\end{bmatrix} \tag{3.12}$$

根据式（3.3）和（3.5），上述等式右方最后一个矩阵为单元矩阵，对角线上的元素皆为1，其他均为0。由此可见，这种定义与式（3.3）、式（3.5）、式（3.9）给出的定义是一致的。不过，它不受点阵维数的限制（即可扩展到任意维数）。因此由上式可以求出［M］并表示如下：

$$[M]=\begin{bmatrix}\boldsymbol{a}\\ \boldsymbol{b}\\ \boldsymbol{c}\end{bmatrix}[\boldsymbol{a}\ \boldsymbol{b}\ \boldsymbol{c}]=\begin{bmatrix}\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}\\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}\\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}a^2 & ab\cos\gamma & ac\cos\beta\\ ba\cos\gamma & b^2 & bc\cos\alpha\\ ca\cos\beta & cb\cos\alpha & c^2\end{bmatrix} \tag{3.13}$$

式中，α、β、γ 分别为晶体基轴 $\boldsymbol{b}$ 与 $\boldsymbol{c}$、$\boldsymbol{c}$ 与 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 之间的夹角。

将等式（3.11）两边同时左点乘以［M］的逆矩阵［M］$^{-1}$，因为［M］$^{-1}$·［M］的点乘积等于单元矩阵，则得到以下结果：

$$[M]^{-1}\cdot\begin{bmatrix}\boldsymbol{a}\\ \boldsymbol{b}\\ \boldsymbol{c}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\boldsymbol{a}^*\\ \boldsymbol{b}^*\\ \boldsymbol{c}^*\end{bmatrix}$$

将等式两边同时右点乘以倒易点阵基矢的行矩阵 $[\boldsymbol{a}^*\boldsymbol{b}^*\boldsymbol{c}^*]$，有

$$[M]^{-1}=\begin{bmatrix}\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{a}^* & \boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}^* & \boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{c}^*\\ \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{a}^* & \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{b}^* & \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c}^*\\ \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{a}^* & \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{b}^* & \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{c}^*\end{bmatrix} \tag{3.14}$$

并进一步解得

$$[M]^{-1}=\frac{1}{A}\begin{bmatrix}\dfrac{\sin^2\alpha}{a^2} & \dfrac{\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma}{ab} & \dfrac{\cos\alpha\cos\gamma-\cos\beta}{ac}\\ \dfrac{\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma}{ab} & \dfrac{\sin^2\beta}{b^2} & \dfrac{\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha}{bc}\\ \dfrac{\cos\alpha\cos\gamma-\cos\beta}{ca} & \dfrac{\cos\gamma\cos\beta-\cos\alpha}{cb} & \dfrac{\sin^2\gamma}{c^2}\end{bmatrix} \tag{3.15}$$

式中，$A=1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma$。

对于常用的七个晶系，$[M]$ 及 $[M]^{-1}$ 的矩阵表达式可以简化，如表 3.1 所示。

表 3.1　不同晶系的坐标变换矩阵 $[M]$ 及 $[M]^{-1}$

晶系	$[M]$	$[M]^{-1}$
三斜	$\begin{bmatrix}a^2 & ab\cos\gamma & ac\cos\beta\\ ab\cos\gamma & b^2 & bc\cos\alpha\\ ac\cos\beta & bc\cos\alpha & c^2\end{bmatrix}$	$\dfrac{1}{T^2}$（注 1）$\begin{bmatrix}\dfrac{\sin^2\alpha}{a^2} & \dfrac{\cos\gamma-\cos\alpha\cos\beta}{ab} & \dfrac{\cos\alpha\cos\gamma-\cos\beta}{ac}\\ \dfrac{\cos\gamma-\cos\alpha\cos\beta}{ab} & \dfrac{\sin^2\beta}{b^2} & \dfrac{\cos\alpha-\cos\beta\cos\gamma}{bc}\\ \dfrac{\cos\alpha\cos\gamma-\cos\beta}{ac} & \dfrac{\cos\alpha-\cos\beta\cos\gamma}{bc} & \dfrac{\sin^2\gamma}{c^2}\end{bmatrix}$
单斜	$\begin{bmatrix}a^2 & 0 & ac\cos\beta\\ 0 & b^2 & 0\\ ac\cos\beta & 0 & c^2\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\dfrac{1}{a^2\sin^2\beta} & 0 & \dfrac{-\cos\beta}{ac\sin^2\beta}\\ 0 & \dfrac{1}{b^2} & 0\\ \dfrac{-\cos\beta}{ac\sin^2\beta} & 0 & \dfrac{1}{c^2\sin^2\beta}\end{bmatrix}$
菱形（三角）	$\begin{bmatrix}a^2 & a^2\cos\alpha & a^2\cos\alpha\\ a^2\cos\alpha & a^2 & a^2\cos\alpha\\ a^2\cos\alpha & a^2\cos\alpha & a^2\end{bmatrix}$	$\dfrac{1}{a^2S}$（注 2）$\begin{bmatrix}\sin^2\alpha & \cos\alpha-\cos^2\alpha & \cos^2\alpha-\cos\alpha\\ \cos\alpha-\cos^2\alpha & \sin^2\alpha & \cos\alpha-\cos^2\alpha\\ \cos^2\alpha-\cos\alpha & \cos\alpha-\cos^2\alpha & \sin^2\alpha\end{bmatrix}$

续表

晶系	$[M]$	$[M]^{-1}$
正交	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{bmatrix}$
四方	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{bmatrix}$
六方（六角）	$\begin{bmatrix} a^2 & -\frac{a^2}{2} & 0 \\ -\frac{a^2}{2} & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{4}{3a^2} & \frac{2}{3a^2} & 0 \\ \frac{2}{3a^2} & \frac{4}{3a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{bmatrix}$
立方	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & a^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a^2} \end{bmatrix}$

注 1：$T=(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2}$；

注 2：$S=\sin^2\alpha-2\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha$。

2.2 倒易关系

从式（3.3）和式（3.5）可以看出，正点阵单胞的基矢与倒易点阵单胞的基矢是完全对称的，两者互为倒易关系。倒易点阵在晶体几何方面的重要意义就在于它与正点阵间存在有一系列的倒易关系。分别从 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 与 $\boldsymbol{r}^*_{hkl}=h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*$ 的标量积得出

$$\boldsymbol{r}^*\cdot\boldsymbol{a}/h=1,\ \boldsymbol{r}^*\cdot\boldsymbol{b}/k=1,\ \boldsymbol{r}^*\cdot\boldsymbol{c}/l=1 \tag{3.16}$$

它们是正点阵矢量 $\boldsymbol{r}$ 与倒易点阵矢量 $\boldsymbol{r}^*$ 的标量积

$$\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}^*=n(n\text{ 为任意整数}) \tag{3.17}$$

的几个特例，$\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}^*=0$ 表示 $\boldsymbol{r}$ 在 $\boldsymbol{r}^*$ 上的投影为零。所有与 $\boldsymbol{r}^*$ 正交的正点阵矢量 $\boldsymbol{r}$ 都满足这一关系，并都坐落在一个通过原点且与 $\boldsymbol{r}^*$ 正交的平面上。根据倒易点阵矢量 $\boldsymbol{r}^*_{hkl}=h\boldsymbol{a}^*+h\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*$ 的定义，h、k、l 均为整数，因此，(hkl) 点阵平面的指数也必定是整数。

可将正点阵与倒易点阵之间的关系归纳如下：

(1) 正点阵与倒易点阵互为倒易，即正点阵的倒易是倒易点阵。倒易点阵的倒易是正点阵，这一点可以通过式 (3.6)、式 (3.7)、式 (3.8) 和式 (3.9) 反映出来。

(2) 倒易点阵中的方向 $[hkl]^*$ 与正点阵中同名指数 (hkl) 正交 (图 3.3)，倒易原点到倒易点的距离 $r^*_{hkl}=1/d_{hkl}$。同样，正点阵中的晶向 $[uvw]$ 与倒易点阵中同名指数倒易平面 $(uvw)^*$ 正交，正点阵原点到 uvw 阵点的距离 $r_{uvw}=1/d^*_{uvw}$，d^*_{uvw} 是倒易面 $(uvw)^*$ 的面间距，如图 3.4 所示。

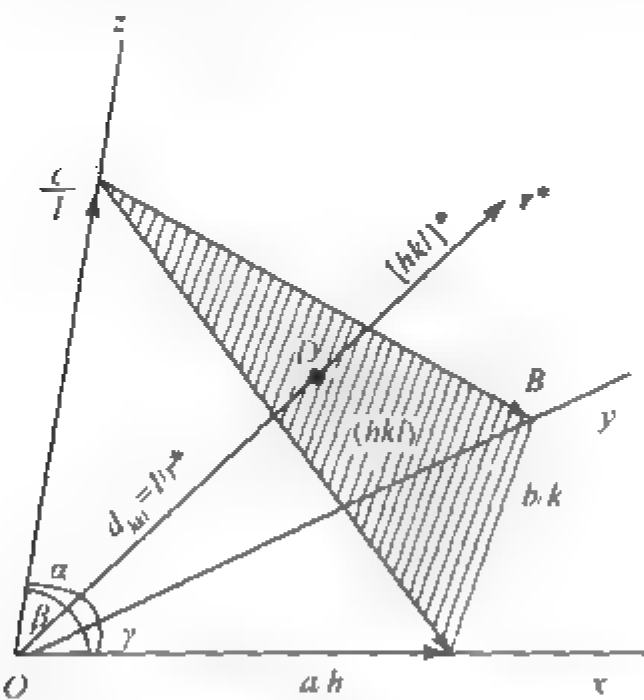


图 3.3　点阵平面 (hkl) 与倒易点阵方向 $[hkl]^*$ 正交，且 $r^*_{hkl}=1/d_{hkl}$

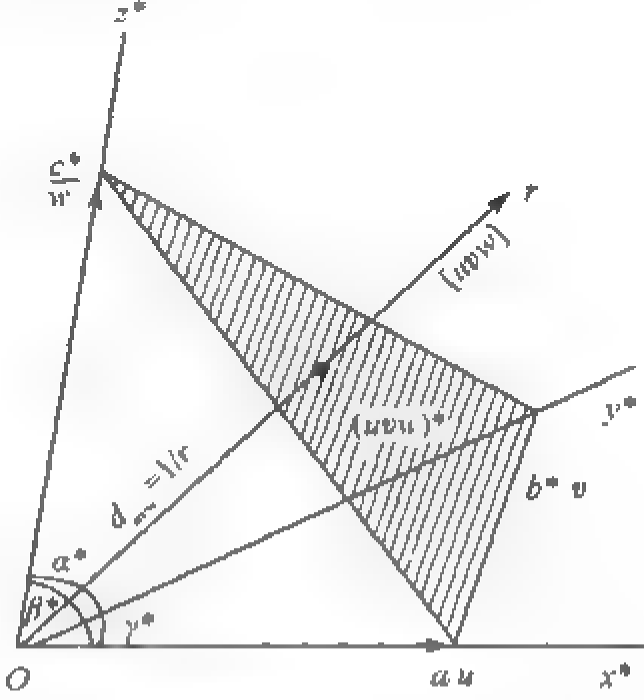


图 3.4　倒易点阵平面 $(uvw)^*$ 与点阵方向 $[uvw]$ 正交，且 $r_{uvw}=1/d^*_{uvw}$

表 3.2　正空间和倒空间的相互关系

项目	正空间	倒空间
单胞参数	a，b，c，α，β，γ	a^*，b^*，c^*，α^*，β^*，γ^*
单胞结点	原子	倒易点，各代表一组由原子组成的晶面
平面	由原子规则排列组成的晶面	由倒易点规则排列组成的倒易面
布喇菲点阵的倒易关系	简单 (P) 侧心 (A、B、C) 体心 (I) 面心 (F) 菱形 (R)	简单 (P) 侧心 (A、B、C) 面心 (F) 体心 (I) 菱形 (R)
单位	长度：nm，mm，cm 等 体积：nm^3，mm^3，cm^3 等	长度：nm^{-1}，mm^{-1}，cm^{-1}等 体积：nm^{-3}，mm^{-3}，cm^{-3}等
埃瓦尔德球表示	晶体位于球 O	倒易原点 O^* 置于沿电子束方向的直径下端点

注意，只有在立方晶系情况下，正点阵中的晶向［*uvw*］才与正点阵中同名指数晶面（*uvw*）正交，而其他晶系则不一定有这种正交关系（表3.2）。

（3）常见的七个晶系空间倒易关系见表3.2。如图3.5中，以面心、体心立方为例，示意说明两者互为倒易的情况。图中，(a) 为正空间的面心立方，其相应的倒空间为体心立方 (b)；(c) 为正空间的体心立方，其相应的倒空间为面心立方 (d)；(a)、(c) 上圆点代表原子；(b)、(d) 上的圆点是倒空间的倒易点，从坐标原点到这些点的向量称为倒易矢量，它代表正空间一族晶面。

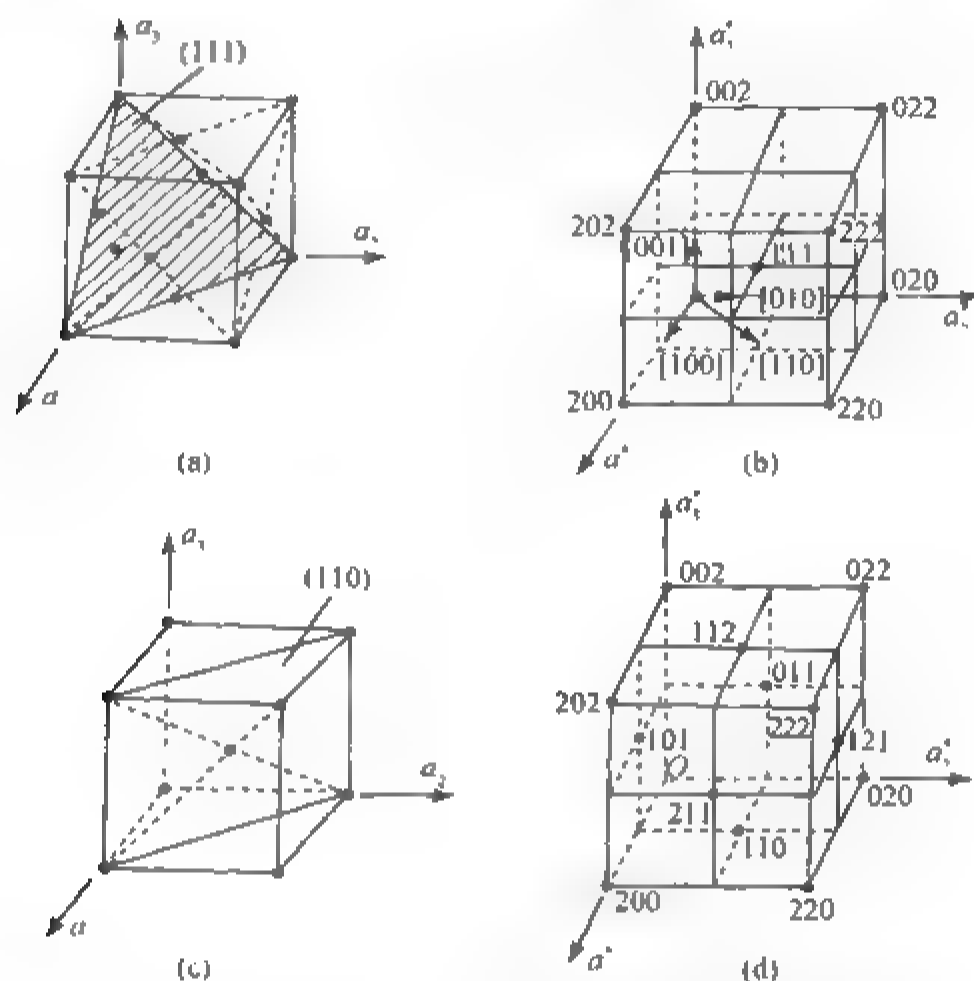


图3.5　面心立方、体心立方正空间与倒空间的相互关系

（4）正点阵与倒易点阵的单胞体积互为倒易关系。由式（3.5）~式（3.9）和式（3.13）不难得到如下结果：

$$V^2 = |M| \qquad VV^* = 1$$

由此得　$V^* = 1/V = |M|^{\frac{1}{2}}$

3. 正点阵与倒易点阵的指数变换

3.1　晶带及晶带定律

晶体中的许多晶面族（*hkl*）同时与一个晶向［*uvw*］平行时（图3.6），这些晶面族总称为一个晶带，这个晶向称为晶带轴。常常用晶带轴代表整个晶带，

如 [*uvw*] 晶带。

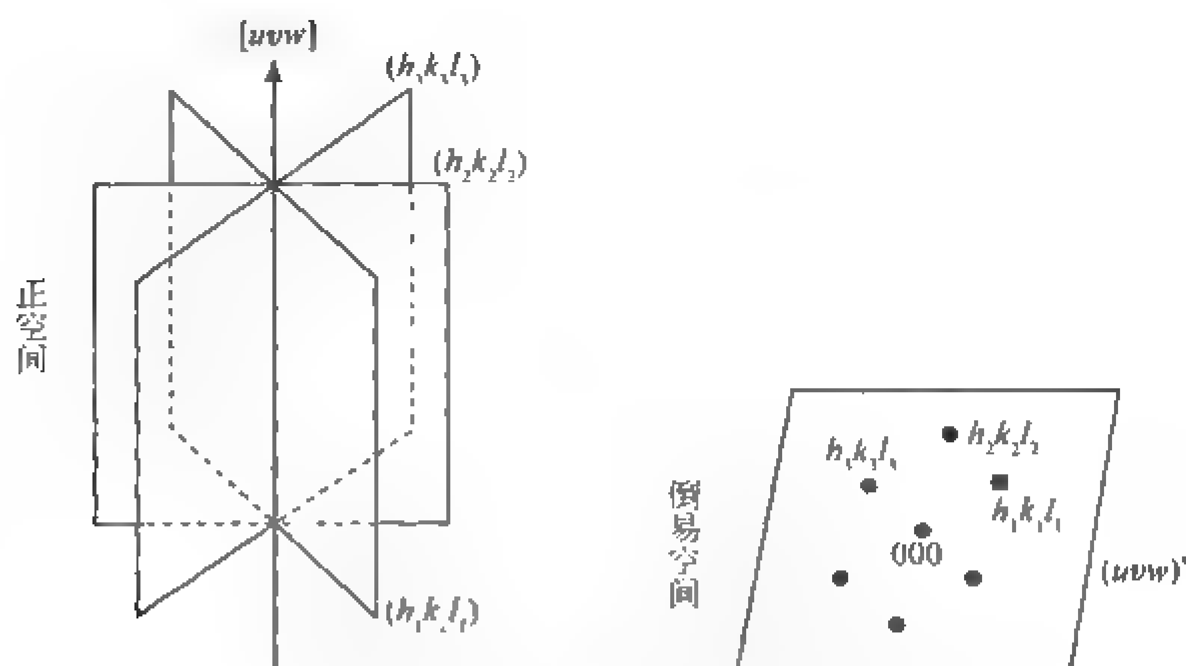


图 3.6　晶带的示意图

既然这些晶面族都平行于晶带轴的方向，那么它们的倒易矢量

$$\boldsymbol{r}^* = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$$

就构成一个与晶带轴方向

$$\boldsymbol{r} = u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c}$$

正交的二维倒易点阵平面 $(uvw)^*$。易于证明，当 $\boldsymbol{r}$ 在 $\boldsymbol{r}^*$ 上的投影为零（$\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{r}^* = 0$）时，可得出晶带定律：

$$hu + kv + lw = 0 \tag{3.18}$$

式（3.18）也可写成四轴形式

$$hu + kv + it + lw = 0 \tag{3.19}$$

它反映了正空间与倒空间一些有特定关系的矢量与平面指数间的关系：

（1）说明了相互垂直的正空间矢量 [*uvw*] 和倒空间矢量 $[hkl]^*$ 之间的指数关系，或者理解为相互垂直的正空间平面（*hkl*）与倒空间平面 $(uvw)^*$ 之间的指数关系。

（2）说明了正空间与倒空间各自的平面与平面上直线指数之间的关系，即晶带平面（*hkl*）和晶带轴 [*uvw*] 之间以及倒易面 $(uvw)^*$ 和面上倒易矢 $[hkl]^*$ 之间的指数关系。

利用晶带定律可很方便地求解下列几何命题。

（1）已知晶面（$h_1k_1l_1$）和晶面（$h_2k_2l_2$），可求解它们的晶带 [*uvw*]。由晶带定律式（3.18）可得到下列方程组：

$$h_1u + k_1v + l_1w = 0$$
$$h_2u + k_2v + l_2w = 0$$

解出它们的晶带轴指数 u、v、w：

$$u = k_1l_2 - l_1k_2 = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix}$$

$$v = l_1h_2 - h_1l_2 = \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix}$$

$$w = h_1k_2 - k_1h_2 = \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix} \tag{3.20}$$

为了方便起见，通常写为下列便于记忆的形式：

$$\begin{array}{c|ccccccc|c} h_1 & k_1 & & l_1 & & h_1 & & k_1 & l_1 \\ & & \times & & \times & & \times & & \\ h_2 & k_2 & & l_2 & & h_2 & & k_2 & l_2 \\ \hline & & u & & v & & w & & \end{array} \tag{3.21}$$

此即常用的由两个点阵平面指数求晶带轴的公式。点阵平面 $(h_1k_1l_1)$、$(h_2k_2l_2)$、$(h_3k_3l_3)$ 同属于同一晶带的条件是倒易点阵矢量 $\boldsymbol{r}_1^*$，$\boldsymbol{r}_2^*$，$\boldsymbol{r}_3^*$ 在一个倒易点阵平面上，即 $V^* = \boldsymbol{r}_1^* \cdot (\boldsymbol{r}_2^* \times \boldsymbol{r}_3^*) = 0$，展开得

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0 \tag{3.22}$$

（2）已知两个晶带指数 $[u_1v_1w_1]$ 和 $[u_2v_2w_2]$，求解它们所在平面的指数 (hkl)。

根据式（3.18），应有

$$hu_1 + kv_1 + lw_1 = 0$$
$$hu_2 + kv_2 + lw_2 = 0$$

解出它们所在平面指数 h、k、l：

$$h = v_1w_2 - v_2w_1 = \begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix}$$

$$k = u_2w_1 - u_1w_2 = \begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{vmatrix}$$

$$l = u_1v_2 - u_2v_1 = \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix} \tag{3.23}$$

或写成较易记忆的形式：

$$\begin{array}{c|ccccc|c} u_1 & v_1 & & w_1 & & u_1 & & v_1 & w_1 \\ & & \times & & \times & & \times & & \\ u_2 & v_2 & & w_2 & & u_2 & & v_2 & w_2 \\ \hline & h & & & k & & l & & \end{array} \tag{3.24}$$

同理，三个点阵方向 $(u_1v_1w_1)$、$(u_2v_2w_2)$、$(u_3v_3w_3)$ 应满足：

$$\begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix} = 0 \tag{3.25}$$

(3) 已知晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和晶面 $(h_2k_2l_2)$ 在一个晶带 $[uvw]$ 上，求解位于此晶带上介于二晶面之间的另一晶面 $(h_3k_3l_3)$。

同样，根据式 (3.18)，有

$$h_1u + k_1v + l_1w = 0$$

$$h_2u + k_2v + l_2w = 0$$

可得

$$(h_1 + h_2)u + (k_1 + k_2)v + (l_1 + l_2)w = 0$$

此结果应满足 $V^* = r_1^* \cdot (r_2^* \times r_3^*) = 0$ 或式 (3.22)。

图 3.7 是晶带定律的示意图，属于 $[uvw]$ 晶带的晶面族的倒易阵点 hkl 都在一个二维倒易点阵平面上。根据倒易关系，正点阵的 $[uvw]$ 方向与倒易点阵的 $(uvw)^*$ 倒易平面正交，因此这些 hkl 倒易点构成的二维倒易点阵平面就是 $(uvw)^*$。这个倒易点阵平面通过原点，满足关系式 $r \cdot r^* = 0$，用 $(uvw)_0^*$ 表示。在它上面或下面并与之平行的第 N 层 $(uvw)^*$ 倒易面不通过原点：

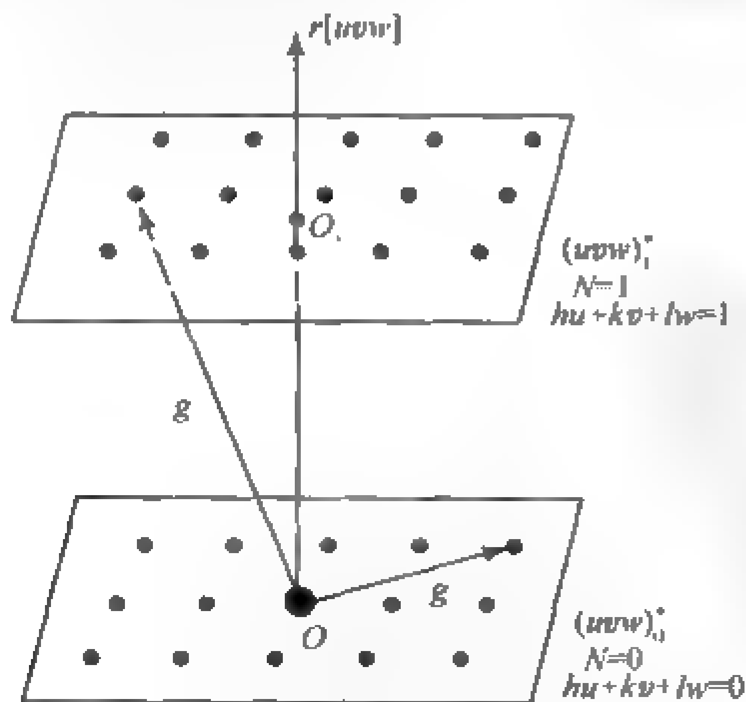


图 3.7 晶带定律的示意图

$$\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{r}^{*} = N$$

或

$$hu + kv + lw = N \tag{3.26}$$

这是广义的晶带定律。由于 hkl 及 uvw 都是一些整数，N 当然也是整数，一般代表 $(uvw)^{*}$ 倒易面的层数。式（3.26）给出第 N 层 $(uvw)^{*}$ 倒易面上倒易阵点 hkl 的指数。

3.2 点阵的指数变换

在讨论正点阵与倒易点阵互为倒易的关系时已经指出，正点阵的 (hkl) 晶面与倒易点阵的同指数倒易方向 $[hkl]^{*}$ 垂直，正点阵的 $[uvw]$ 晶向与倒易点阵的同指数倒易平面 $(uvw)^{*}$ 垂直（图3.3 和图3.4）。在晶体及其衍射谱的分析工作中，还要知道 (hkl) 晶面的法线 $[uvw]$ 的指数，或者反过来，与 $[uvw]$ 垂直的 (hkl) 晶面的指数。只有在立方晶系中，才有 $h=u$、$k=v$、$l=w$ 的简单指数关系。对非立方晶系，不能认为电子束是垂直于正空间 (uvw) 面的。一般说来，(hkl) 晶面的法线指数 u、v、w 不一定是整数，与 $[uvw]$ 晶向垂直的晶面的指数也如此。

根据法线的定义，设 $[uvw]$ 与 (hkl) 垂直。倒易坐标的原点与正点阵的坐标原点是相重的，根据倒易点阵与正点阵的倒易关系，在此倒易坐标中引出的、代表 (hkl) 面的倒易矢量 $[hkl]^{*}$ 也是垂直于 (hkl) 面的，即 $[uvw]$ 和 $[hkl]^{*}$ 是同一矢量在正、倒空间的不同表示方式，可用数学式表示如下：

$$u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c} = h\boldsymbol{a}^{*} + k\boldsymbol{b}^{*} + l\boldsymbol{c}^{*} \tag{3.27}$$

这就是说，在正点阵中的系数是 u、v、w，在倒易点阵中的系数是 h、k、l。将式（3.27）分别乘以 $\boldsymbol{a}^{*}$、$\boldsymbol{b}^{*}$、$\boldsymbol{c}^{*}$，根据式（3.3）和式（3.5），有

$$\left.\begin{aligned} u &= h\boldsymbol{a}^{*}\cdot\boldsymbol{a}^{*} + k\boldsymbol{a}^{*}\cdot\boldsymbol{b}^{*} + l\boldsymbol{a}^{*}\cdot\boldsymbol{c}^{*} \\ v &= h\boldsymbol{b}^{*}\cdot\boldsymbol{a}^{*} + k\boldsymbol{b}^{*}\cdot\boldsymbol{b}^{*} + l\boldsymbol{b}^{*}\cdot\boldsymbol{c}^{*} \\ w &= h\boldsymbol{c}^{*}\cdot\boldsymbol{a}^{*} + k\boldsymbol{c}^{*}\cdot\boldsymbol{b}^{*} + l\boldsymbol{c}^{*}\cdot\boldsymbol{c}^{*} \end{aligned}\right\} \tag{3.28}$$

整理以后写成矩阵形式：

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{a}^{*}\cdot\boldsymbol{a}^{*} & \boldsymbol{a}^{*}\cdot\boldsymbol{b}^{*} & \boldsymbol{a}^{*}\cdot\boldsymbol{c}^{*} \\ \boldsymbol{b}^{*}\cdot\boldsymbol{a}^{*} & \boldsymbol{b}^{*}\cdot\boldsymbol{b}^{*} & \boldsymbol{b}^{*}\cdot\boldsymbol{c}^{*} \\ \boldsymbol{c}^{*}\cdot\boldsymbol{a}^{*} & \boldsymbol{c}^{*}\cdot\boldsymbol{b}^{*} & \boldsymbol{c}^{*}\cdot\boldsymbol{c}^{*} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = [M]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \tag{3.29}$$

这就是在 (hkl) 晶面为已知的情况下求法线 $[uvw]$ 的公式，也是把一个倒易矢量改用正点阵坐标描述的公式。

如果分别以 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 乘以式（3.27）两边，同理可以得出

$$\left.\begin{aligned} h &= u\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}\\ k &= u\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}\\ l &= u\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}\end{aligned}\right\} \tag{3.30}$$

或写成矩阵形式：

$$\begin{bmatrix} h\\ k\\ l\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}\\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}\\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}\end{bmatrix}\begin{bmatrix} u\\ v\\ w\end{bmatrix}=[M]\begin{bmatrix} u\\ v\\ w\end{bmatrix} \tag{3.31}$$

由此可以得出与［uvw］正交的（hkl）晶面的指数，这也就是正点阵矢量改用倒易点阵描述的系数。式（3.31）和式（3.29）中的［M］和［M］$^{-1}$即前述的正、倒基矢转换矩阵和逆矩阵。

可以用图解的方法表示正倒空间指数的转换或对应的关系。图3.8中用斜方块表示平面，用箭头表示一维线的方向，用上角“＊”表示倒空间所隶属的线或面，图中各行的意义在文中都作了相应的说明。

正空间平面矢量转换成平行的倒易矢量，或者进行相反的转换，其指数不变。

正空间的方向矢量转换成平行的倒易面矢量，或者进行相反的转换，其指数不变。

正空间的方向矢量转换成平行的倒易矢量，其指数必须左乘以［M］矩阵，进行相反转换时，其指数必须左乘以［M］$^{-1}$矩阵。

根据正倒点阵线面互应指数不变的规则，可推导出正空间平面转换成平行的倒易面必须左乘以［M］$^{-1}$矩阵，进行相反转换时必须左乘以［M］矩阵。

归纳图3.8可以组合成一个综合的表示形式，如图3.9所示，由图中可以看出图解的上、下两行表示正倒空间线面之间是相互对应的，转换成指数不变；对角之间表示正倒空间平行方向（线）间或平行平面间指数的转换关系，从下一行转到上一行均需左乘以［M］矩阵，进行相反的转换，从上一行转到下一行均需乘以［M］$^{-1}$矩阵。

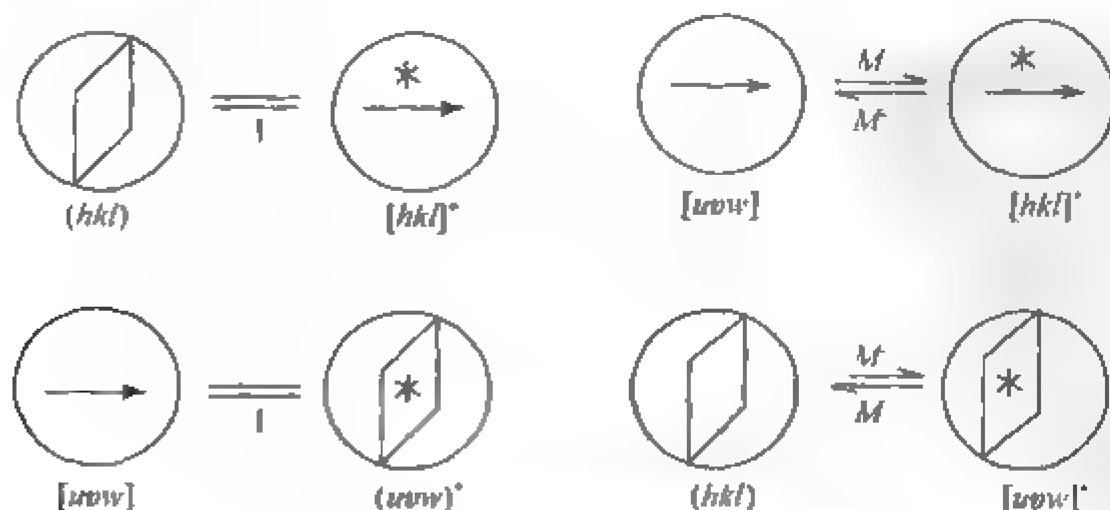


图3.8 倒空间指数转换关系

图 3.9 中垂直的两行之间的意义是：左列是 $[uvw]$ 平行于 $[hkl]^*$ 的直线方向，而 $[hkl]^*$ 垂直于 (hkl)，因此 $[uvw]$ 也是垂直于 (hkl) 的。同理，$[hkl]^*$ 是倒空间垂直于倒易面 $(uvw)^*$ 的倒易矢量的指数。显然，左右两列中从下一行转到上一行同样需要乘以 $[M]$ 矩阵。当然，进行相反的转换需要乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。因此，从图 3.9 可一目了然地了解正倒空间线面之间的各种平行或垂直关系指数转换的简单规则，并归纳如下：

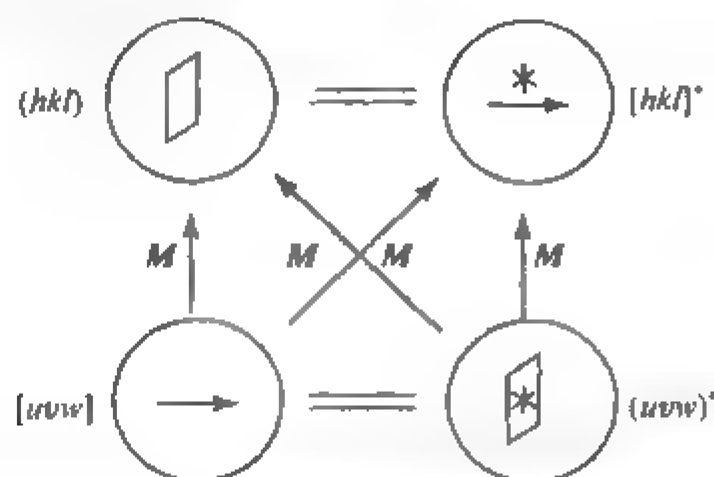


图 3.9　正倒空间指数转换的图解

(1) 正空间的垂线转换到其垂面，其垂线指数必须左乘以 $[M]$ 矩阵，进行相反转换时，其垂面指数必须左乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。即 $[uvw] \underset{M^{-1}}{\overset{M}{\rightleftharpoons}} (hkl)$，也可以写成矩阵形式：

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} \quad 或 \quad \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = [M]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \tag{3.32}$$

(2) 倒易空间的平面转换到倒易垂线，其平面指数必须左乘以 $[M]$ 矩阵，进行相反转换时，其垂线指数必须左乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。即 $(uvw)^* \underset{M^{-1}}{\overset{M}{\rightleftharpoons}} [hkl]^*$，或写成矩阵形式：

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}^* = [M] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}^* \quad 或 \quad \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}^* = [M]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}^* \tag{3.33}$$

(3) 由晶向转换为平行的倒易矢量，那么晶向指数必须左乘以 $[M]$ 矩阵，进行相反的转换时，其倒易矢量指数必须左乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。即 $[uvw] \underset{M^{-1}}{\overset{M}{\rightleftharpoons}} [hkl]^*$，或写成矩阵形式：

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}^* = [M] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} \quad 或 \quad \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = [M]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}^* \tag{3.34}$$

(4) 由倒易平面转换为平行的晶面时，则倒易平面指数必须左乘以［M］矩阵，进行相反的转换时，其晶面指数必须左乘以［M］$^{-1}$矩阵。即 $(uvw)^* \underset{M^{-1}}{\overset{M}{\rightleftharpoons}} (hkl)$，或写成矩阵形式：

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}^* \quad 或 \quad \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}^* = [M]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \tag{3.35}$$

4. 六方晶系的指数变换

六方晶系的特征是沿 c 轴方向有一个六次旋转对称轴。在（001）平面上的两个轴（a_1 与 a_2）的长度相等又都与 c 轴正交，是六次对称分布，夹角为 120°（图 3.10 和图 3.11）。用三轴坐标系描述六方点阵，在（001）平面上显不出六次对称特征。在标定六方晶系的衍射图时，有三轴坐标系的米勒指数和四轴坐标系的米勒－布拉维指数的两种表示方法，对这两种指数的换算及其倒易点阵的表示见图 3.10、图 3.11 和表 3.3。

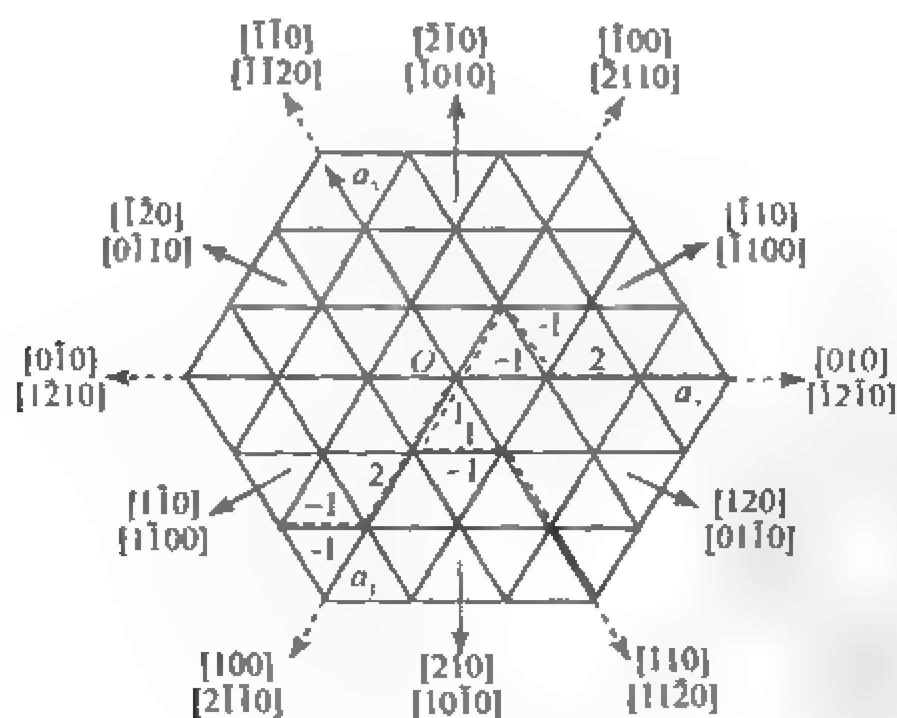


图 3.10　六方点阵中点阵方向指数的两种表示

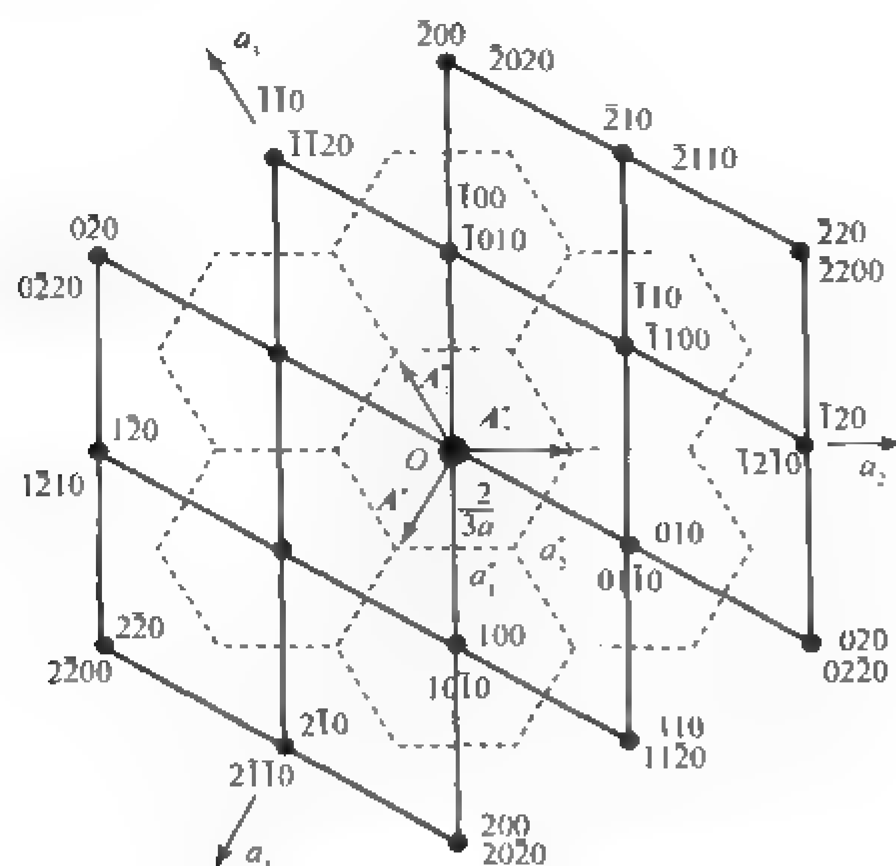


图 3.11　六方晶系中倒易点阵的两种描述方法

表 3.3　六方晶系的米勒指数与米勒－布拉维指数

	米勒指数	米勒－布拉维指数
晶面	(hkl)	$(hkil)$ 或 $(hk\cdot l)$，$i=-(h+k)$
晶向	$[uvw]$	$[UVTW]$ 或 $[UV\cdot W]$ $T=-(U+V)$，$U=\frac{1}{3}(2u-v)$， $V=\frac{1}{3}(2v-u)$
晶带定律	$hu+kv+lw=0$	$hU+kV+iT+lW=0$
晶面的法线	$\left[2h+k,\ h+2k,\ \frac{3a^2}{2c^2}l\right]$	$\left[hki\ \frac{3a^2}{2c^2}l\right]$
与晶向正交的晶面	$\left(\frac{1}{3}(2u-v),\frac{1}{3}(2v-u),\frac{3c^2}{3a^2}w\right)$	$\left(UVT\ \frac{2c^2}{3a^2}W\right)$
两晶面法线正交的条件（l_1，l_2 中有一个指数为0）	$h_1h_2+k_1k_2+\frac{1}{2}(h_1k_2+h_2k_1)=0$	$h_1h_2+k_1k_2+i_1i_2=0$
$1/d_{hkl}^2$（d 为晶面间距）	$\frac{4}{3a^2}(h^2+hk+k^2)+\frac{l^2}{c^2}$	$\frac{2}{3a^2}(h^2+k^2+i^2)+\frac{l^2}{c^2}$
$r^2=1/d_{(uvw)^*}^2$（r 为晶向长度）	$a^2(u^2-uv+v^2)+c^2w^2$	$\frac{3a^2}{2}(U^2+V^2+T^2)+c^2W^2$

5. 晶系中正点阵与倒易点阵的单胞参数及晶体学公式

各个晶系中的正点阵、倒易点阵的单胞参数以及常用晶体学公式列于表 3.4 中。

表 3.4　各晶系正点阵、倒易点阵单胞参数及常用晶体学公式

晶系		立方	六方	四方（正方）	正交（斜方）
正点阵单胞参数		$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$ $V=a^3$	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°,\ \gamma=120°$ $V=\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$ $V=a^2c$	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$ $V=abc$
倒易点阵单胞参数	a_1^*	$1/a$	$2/(\sqrt{3}a)$	$1/a$	$1/a$
	a_2^*	$1/a$	$2/(\sqrt{3}a)$	$1/a$	$1/b$
	a_3^*	$1/a$	$1/c$	$1/c$	$1/c$
	α^*	90°	90°	90°	90°
	β^*	90°	90°	90°	90°
	γ^*	90°	60°	90°	90°
	V^*	$1/a^3$	$2/(\sqrt{3}a^2c)$	$1/(a^2c)$	$1/abc$
计算$\frac{1}{d^2}$和$\cos\varphi$所需参数	a_1^{*2}	$1/a^2$	$4/(3a^2)$	$1/a^2$	$1/a^2$
	a_2^{*2}	$1/a^2$	$4/(3a^2)$	$1/a^2$	$1/b^2$
	a_3^{*2}	$1/a^2$	$1/c^2$	$1/c^2$	$1/c^2$
	$a_1^*\cdot a_2^*$	0	$2/(3a^2)$	0	0
	$a_2^*\cdot a_3^*$	0	0	0	0
	$a_3^*\cdot a_1^*$	0	0	0	0
$\frac{1}{d_{hkl}^2}$（d 为面间距）		$\frac{1}{a^2}(h^2+k^2+l^2)$	$\frac{4}{3a^2}(h^2+hk+k^2)+\frac{l^2}{c^2}$	$\frac{1}{a^2}(h^2+k^2)+\frac{l^2}{c^2}$	$\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$
$\cos\varphi$（φ 为晶面夹角）		$\frac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{[(h_1^2+k_1^2+l_1^2)(h_2^2+k_2^2+l_2^2)]^{1/2}}$	$\frac{h_1h_2+k_1k_2+\frac{1}{2}(h_1k_2+h_2k_1)+\frac{3a^2l_1l_2}{4c^2}}{\left[\left(h_1^2+k_1^2+h_1k_1+\frac{3a^2l_1^2}{4c^2}\right)\times\left(h_2^2+k_2^2+h_2k_2+\frac{3a^2l_2^2}{4c^2}\right)\right]^{1/2}}$	$\frac{\frac{h_1h_2+k_1k_2}{a^2}+\frac{l_1l_2}{c^2}}{\left[\left(\frac{h_1^2+k_1^2}{a^2}+\frac{l_1^2}{c^2}\right)\times\left(\frac{h_2^2+k_2^2}{a^2}+\frac{l_2^2}{c^2}\right)\right]^{1/2}}$	$\frac{\frac{h_1h_2}{a^2}+\frac{k_1k_2}{b^2}+\frac{l_1l_2}{c^2}}{\left[\left(\frac{h_1^2}{a^2}+\frac{k_1^2}{b^2}+\frac{l_1^2}{c^2}\right)\times\left(\frac{h_2^2}{a^2}+\frac{k_2^2}{b^2}+\frac{l_2^2}{c^2}\right)\right]^{1/2}}$

续表

晶系	立方	六方	四方(正方)	正交(斜方)
$r^2 = \frac{1}{d^2_{(uvw)^*}}$ (r 为晶向长度)	$a^2(u^2+v^2+w^2)$	$a^2(u^2-uv+v^2)+c^2w^2$	$a^2(u^2+v^2)+c^2w^2$	$a^2u^2+b^2v^2+c^2w^2$
$\cos\varphi$ (φ 为晶向夹角)	$\frac{u_1u_2+v_1v_2+w_1w_2}{[(u_1^2+v_1^2+w_1^2)(u_2^2+v_2^2+w_2^2)]^{1/2}}$	$\frac{u_1u_2+v_1v_2-\frac{1}{2}(u_1v_2+v_1u_2)+\frac{c^2}{a^2}w_1w_2}{\left[\left(u_1^2+v_1^2-u_1v_1+\frac{c^2}{a^2}w_1^2\right)\times\left(u_2^2+v_2^2-u_2v_2+\frac{c^2}{a^2}w_2^2\right)\right]^{1/2}}$	$\frac{a^2(u_1u_2+v_1v_2)+c^2w_1w_2}{[(a^2u_1^2+a^2v_1^2+c^2w_1^2)\times(a^2u_2^2+a^2v_2^2+c^2w_2^2)]^{1/2}}$	$\frac{a^2u_1u_2+b^2v_1v_2+c^2w_1w_2}{[(a^2u_1^2+b^2v_1^2+c^2w_1^2)\times(a^2u_2^2+b^2v_2^2+c^2w_2^2)]^{1/2}}$

晶系		菱形(三角)	单斜	三斜
正点阵单胞参数		$a=b=c$ $90°\neq\alpha=\beta=\gamma<120°$ $V=a^3(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)^{1/2}$	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90°\neq\beta$ $V=abc\sin\beta$	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma$ $V=abc[1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma]^{1/2}$
倒易点阵单胞参数	a_1^*	$\frac{\sin\alpha}{a(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)^{1/2}}$	$1/(a\sin\beta)$	$(bc\sin\alpha)/V$
	a_2^*		$1/b$	$(ac\sin\beta)/V$
	a_3^*		$1/(c\sin\beta)$	$(ab\sin\gamma)/V$
	α^*	$\cos^{-1}\left(-\frac{\cos\alpha}{1+\cos\alpha}\right)$	$90°$	$\cos^{-1}[(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)/(\sin\beta\sin\gamma)]$
	β^*		$180°-\beta$	$\cos^{-1}[(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)/(\sin\gamma\sin\alpha)]$
	γ^*		$90°$	$\cos^{-1}[(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)/(\sin\alpha\sin\beta)]$
	V^*	$\frac{1}{a^3(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)^{1/2}}$	$1/(abc\sin\beta)$	$\frac{1}{abc}(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{-1/2}$

续表

晶系		菱形(角)	单斜	三斜
计算$\frac{1}{d^2}$和 $\cos\varphi$ 所需参数	a_1^{*2}	$\frac{\sin^2\alpha}{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)}$	$1/(a\sin\beta)^2$	$\left(\frac{bc\sin\alpha}{V}\right)^2$
	a_2^{*2}		$1/b$	$\left(\frac{ac\sin\beta}{V}\right)^2$
	a_3^{*2}		$1/(c\sin\beta)^2$	$\left(\frac{ab\sin\gamma}{V}\right)^2$
	$a_1^*\cdot a_2^*$	$\frac{\cos^2\alpha-\cos\alpha}{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)}$	0	$[c^2ab(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)]/V^2$
	$a_2^*\cdot a_3^*$		0	$[a^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)]/V^2$
	$a_3^*\cdot a_1^*$		$-\cos\beta/(ac\sin^2\beta)$	$[b^2ac(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)]/V^2$
$\frac{1}{d_{hkl}^2}$ (d 为晶面间距)		$\frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+kl+hl)\times(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)}$	$\frac{h^2}{a^2\sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2\sin^2\beta}-\frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}$	$\frac{1}{V^2}(S_{11}h^2+S_{22}k^2+S_{33}l^2+2S_{12}hk+2S_{23}kl+2S_{13}hl)$ 式中：$S_{11}=(bc\sin\alpha)^2$ $S_{12}=abc^2(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)$ $S_{22}=(ac\sin\beta)^2$ $S_{23}=a^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)$ $S_{33}=(ab\sin\gamma)^2$ $S_{13}=ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)$
$\cos\varphi$ (φ 为晶面夹角)		$\frac{(h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2)\sin^2\alpha+(h_1k_2+h_2k_1+h_1l_2+h_2l_1+k_1l_2+k_2l_1)\times(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}{\{[(h_1^2+k_1^2+l_1^2)\sin^2\alpha+2(h_1k_1+k_1l_1+l_1h_1)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)]\times[(h_2^2+k_2^2+l_2^2)\times\sin^2\alpha+2(h_2k_2+k_2l_2+l_2h_2)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)]\}^{1/2}}$	$\frac{\frac{h_1h_2}{a^2\sin^2\beta}+\frac{k_1k_2}{b^2}+\frac{l_1l_2}{c^2\sin^2\beta}+\frac{(h_1l_2+l_1h_2)\cos\beta}{ac\sin^2\beta}}{\left[\left(\frac{h_1^2}{a^2\sin^2\beta}+\frac{k_1^2}{b^2}+\frac{l_1^2}{c^2\sin^2\beta}-\frac{2h_1l_1\cos\beta}{ac\sin^2\beta}\right)\times\left(\frac{h_2^2}{a^2\sin^2\beta}+\frac{k_2^2}{b^2}+\frac{l_2^2}{c^2\sin^2\beta}-\frac{2h_2l_2\cos\beta}{ac\sin^2\beta}\right)\right]^{1/2}}$	$\frac{F}{A_{h_1k_1l_1}\times A_{h_2k_2l_2}}$ 式中：$F=h_1h_2(bc)^2\sin^2\alpha+k_1k_2(ac)^2\sin^2\beta+l_1l_2(ab)^2\sin^2\gamma+abc^2(k_1h_2+h_1k_2)(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)+ab^2c(h_1l_2+l_1h_2)(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)+a^2bc(k_1l_2+l_1k_2)(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)$ $A_{hkl}=(h^2b^2c^2\sin^2\alpha+k^2a^2c^2\sin^2\beta+l^2a^2b^2\sin^2\gamma+2hkabc^2(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)+2hlab^2c(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)+2kla^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha))^{1/2}$

续表

晶系	菱形(三角)	单斜	三斜
$r^2 = \frac{1}{d^2_{(uvw)}}$ · (r 为晶向长度)	$a^2[u^2+v^2+w^2+2(uv+vw+wu)\cos\alpha]$	$a^2u^2+b^2v^2+c^2w^2+2acuw\cos\beta$	$a^2u^2+b^2v^2+c^2w^2+2uwbc\cos\alpha+2wuac\cos\beta+2uvab\cos\gamma$
$\cos\varphi$ (φ 为晶向夹角)	$\frac{u_1u_2+v_1v_2+w_1w_2+(v_1u_2+u_1v_2+w_1u_2+u_1w_2+w_1v_2+v_1w_2)\cos\alpha}{[u_1^2+v_1^2+w_1^2+2(u_1v_1+v_1w_1+w_1u_1)\cos\alpha] \times [u_2^2+v_2^2+w_2^2+2(u_2v_2+v_2w_2+w_2u_2)\cos\alpha]}$	$\frac{a^2u_1u_2+b^2v_1v_2+c^2w_1w_2+ac(w_1u_2+u_1w_2)\cos\beta}{\{(a^2u_1^2+b^2v_1^2+c^2w_1^2+2acu_1w_1\cos\beta) \times (a^2u_2^2+b^2v_2^2+c^2w_2^2+2acu_2w_2 \times \cos\beta)\}^{1/2}}$	$\frac{L}{I_{u_1v_1w_1} \cdot I_{u_2v_2w_2}}$ 式中：$L=a^2u_1u_2+b^2v_1v_2+c^2w_1w_2+bc(v_1w_2+w_1v_2)\cos\alpha$ $+ac(w_1u_2+u_1w_2)\cos\beta+ab(u_1v_2+v_1u_2)\cos\gamma$ $I_{uvw}=(a^2u^2+b^2v^2+c^2w^2)+2bvw\cos\alpha+$ $(2cawu\cos\beta+2abuv\cos\gamma)^{1/2}$

而产生程度不同的变化。

1.4 现代晶体化学研究方法

基础科学数学、物理、化学、天文、地质等发展，促使测试分析技术和方法的发展，反过来现代测试分析技术和方法又促使自然科学的发展。

1.4.1 第一阶段，肉眼观察自然世界与晶体形态学

人类最初只是用肉眼直接观察自然世界，但人的眼睛观察物体的能力是非常有限的。一般情况下，在25cm的距离内，人眼只能分辨相距0.1mm以内的两个物体，也就是说，当两个物体相距不到0.1mm时，人眼就会把它们看成一个物体了。这个极限值就称为人眼睛的分辨本领。肉眼观察矿物的颜色、形态等，一般物理方法鉴定硬度、密度等，一般化学方法鉴定组成、性质、化学染色等。

1.4.2 第二阶段，光学显微镜研究与晶体形态学

17世纪中期，发明了光学显微镜，从此进入了光学显微镜的世界。在偏光显微镜下，人们可以观察可见光通过晶体所发生的各种物理现象。应用偏光显微镜，可以研究透明晶体所产生的光折射、光的双折射、偏振光、光干涉、锥光、旋光、光的吸收、光的色散等现象，研究这些现象的规律性。研究不透明样品采用反光显微镜，观察研究样品的反射率、反射色、内反射、偏光图等规律，包括单偏光、正交偏光、锥光、反光、费氏台、油浸法等。

但是，光学显微镜还有许多局限，其分辨本领大约为0.2μm，即约200nm左右，有效放大率始终不能突破一个恒定的极限值2 000倍。

1.4.3 第三阶段，X射线分析与晶体结构和晶体化学

X射线的发现与应用，使得晶体形态学进一步发展到晶体结构学，微观对称理论日益成熟。近百年来，大量实际晶体的结构被揭示出来，并在此基础上发展建立起了研究晶体成分和晶体结构的学科，即晶体化学。

19世纪末，晶体构造的几何理论已被许多学者所接受，但是，这种理论还有赖于实验的证明。1895年，德国物理学家伦琴发现了X射线。1909年，德国学者劳厄提出了X射线通过晶体会出现干涉现象的设想，并很快由他的学生弗里德里希和克尼平做了实验，证明了晶体格子构造的真实性。劳厄开创了晶体学研究新时代，因为这一发现为研究固体状态提供了一种威力空前的方法。X射线分析使晶体结构和分子构型的测定从推断转为测量，不难看出这一进展对整个科学的发展有着重要的意义。法国布拉格父子做了大量的测量工作，从第一个晶体结

构氯化钠开始，在一个不长的时期内测定了许多晶体结构，而且改善了晶体结构测定的理论和实验技术，从而开拓了晶体结构研究的新领域。

从1909年X射线通过晶体产生衍射效应的实验第一次获得成功以来，所有已知晶体结构的测定，基本上都是应用上述方法做出的。

X射线分析方法包括粉晶（多晶）照相法、单晶照相法（德拜法、华盛堡法、旋进法等）、粉晶（多晶）X射线分析、全自动四圆单晶衍射分析等。

1.4.4　第四阶段，电子显微分析与晶体结构和现代晶体化学

电子显微分析方法包括扫描电子显微分析、电子探针分析（X射线波长色散谱仪、X射线能量色散谱仪）、透射电子显微分析、俄歇电子谱仪分析等。

根据短波长的电子在电磁透镜中运动聚焦的规律及分辨率约为波长一半的原理，1938年，德国鲁斯卡（Ruska）研制了透射电子显微镜，分辨率达到10nm。人类从光学显微镜的时代，进入了电子显微镜的时代。1986年，鲁斯卡获得诺贝尔物理学奖。

①20世纪50～60年代对厚度为几百纳米的薄晶体中位错等晶体缺陷的衍衬像的直接观察，开创了透射电子显微学；②70年代的极薄晶体（10nm）的点阵结构像及原子的观察，直接揭示晶体中原子的排列，形成了高分辨电子显微学；③近二十多年来兴起的分析电子显微学，可对几个纳米区域的固体物质，用X射线能谱仪及电子能量损失谱仪进行微区成分分析，以及用微束电子衍射进行结构分析。

电子探针分析就是用电子束轰击试样产生X射线，根据特征X射线的波长和强度鉴别存在的元素并计算元素的浓度。电子探针空间分辨本领在1～2μm，分析元素范围为5号（B）至92号（U）。1951年，法国卡斯坦（Castaing）制成了电子探针X射线显微分析仪，它已广泛应用于矿物学、金属材料、非金属材料等学科领域。

扫描电子显微镜是20世纪70年代发展起来的，是一种使用方便、用途广泛的新型仪器。1965年，德国研制了第一台扫描电子显微镜，分辨本领提高到6nm，如用LaB_6电子枪或场发射电子枪，分辨率可达到4nm或3nm。

扫描电子显微镜可配多种附件，如特征X射线波谱仪、特征X射线能谱仪、电子通道花样以及热台、冷台、拉伸、压缩等装置。扫描电子显微镜是进行微区形貌观察、成分分析和结构分析的大型精密仪器。

1.4.5　第五阶段，现代纳米测试分析技术与晶体结构和现代晶体化学

具有原子分辨率的高分辨透射电镜（HRTEM）、扫描隧道显微镜（STM）和

原子力显微镜（AFM）等技术和方法是现代纳米测试分析技术，它们能直观地给出纳米微粒、纳米固体和纳米晶体结构特征，并能进行纳米微粒及原子操作。

高分辨透射电子显微镜的空间分辨率可达0.1～0.2nm，可以观察纳米微粒的晶体结构图像，甚至直接看到原子像，还可分析几十个纳米区域的成分。透射电镜主要用于各种物质纳米级的形貌、成分、结构的研究。

1982年，德国的宾宁（Binning G）等发明了扫描隧道显微镜，1986年获得诺贝尔物理学奖。扫描隧道显微镜具有原子级的空间分辨率，基本原理是量子隧道效应和扫描，主要用来描绘表面三维原子结构图及对表面的纳米加工，包括对原子、分子的操纵和对表面的刻蚀。

STM的关键是利用压电动作机构以小于1nm的精度在三维方向上操作物体的运动，装配在压电动作机构上的导电原子探针的尖端可能只有一颗原子。当探针在样品表面扫描时，通过一个反馈回路，可以恒定偏压下维持探针与样品间的隧道电流恒定，从而保持探针与样品表面的间距恒定。此时记录下加在垂直方向动作的压电材料两端的电压的波形，就反映了样品表面的形貌。通过计算机处理，可得到原子尺寸的表面拓扑图像。STM主要用于导电纳米物质原子级的空间分辨率研究。

原子力显微镜能探测针尖与样品之间的相互作用力，达到纳米级的空间分辨率。AFM也可作为纳米材料制造的手段。由于STM依靠隧道电流工作，因此，只适用于导电样品。为了获得绝缘材料原子图像，在STM的基础上，又出现了原子力显微镜。

当探针接近样品表面时，原子间的相互作用力使得装配探针的悬臂发生微弯曲，检测到微弯曲的情况，就能知道表面和探针间的原子力大小。探针沿表面扫描时，保持尖端与表面原子力恒定所需施加于压电材料两端的电压波形，就反映了表面形貌。

2. 晶体化学基础

2.1 原子结构

原子由原子核及核外电子两部分组成，是一个异常复杂的电磁系统。原子核包括不带电荷的中子和带正电荷的质子，它们又统称为核子。原子核半径的级序为10^{-6}nm，而原子半径的级序为10^{-1}nm，即原子核的半径比原子半径小10^5倍，但它几乎集中了整个原子的质量，核子的平均密度比电子的密度大3×10^6倍。核外电子呈云雾状的“电子云”弥漫于原子核周围的空间，它们处于不同的能量状态。电子的能量状态可以用n、l、m、s四个量子数来确定。

2.1.1 主量子数 n

主量子数关系到电子与原子核的平均距离，n 能取由 1 到无穷的全部正整数，它是决定一个电子的能量的重要因素。在其他因素相同的情况下，n 值越低，电子能量越低；n 值越高，电子能量越高。

原子序数为 Z 的原子，是由带 Z 个单位正电荷的原子核和 Z 个绕核转动的核外电子所组成的。电子分布在以 K，L，M，N，O，P…命名的不同壳层中，每一壳层均可以整数 n 表示，即主量子数，其对应关系为

n：1，2，3，4，5，6…

壳层：K，L，M，N，O，P…

其中，除 K 层外，又可以分裂为若干支壳层。原子中的 Z 个电子可以设想为依据主量子数 n 或能级的增加次序，对原子核形成由近而远的若干电子壳层，最外面壳层上的电子通常称为价电子。

表征电子在原子中的运动状态，不仅与主量子数（n）有关，而且与角量子数（l）、磁量子数（m）、自旋量子数（s）有关。

2.1.2 角量子数 l

角量子数或称轨道角动量量子数 l，与轨道的形状有关，表征一个电子在一个轨道中旋转的角动量。l 只能取正整数，而且它的极大值受轨道的 n 值所限制，l 可取 0，1，2，…，$n-1$。例如，$n=1$，$l=0$；$n=2$，$l=0$，$l=1$；$n=3$，l 能取 0，1，2。根据 l 值给每一轨道一个字母符号：

l：0，1，2，3，4…

符号：s，p，d，f，g…

2.1.3 磁量子数 m

磁量子数 m 指示出轨道角动量是如何相对某些固定方向取向的，它粗略地表征空间中电子云的最大伸展方向，它可以取 $+l$ 到 $-l$ 间的全部整数值，共有（$2n+1$）个值。例如，对一给定量的主量子数 n 以及 $m=0$，只可能有一个轨道，即 $m=0$ 的轨道，所以每一个主量子壳层只有一个 s 轨道，它们标记为 1s、2s、3s、4s 等轨道。对于一个给定的 n 以及 $l=1$，m 可以有三个值：-1，0，$+1$。除 $n=1$ 外，对于每一个主量子数，有三个 p 轨道；对于一个给定的 n，$l=2$，m 可取 2，1，0，-1，-2，即有五个 d 轨道；同样，f 轨道有七个，等等。一般情况下，具有相同的 n 和 l 值但 m 不同的轨道的能量相同（除了处在一个强电场或磁场之中例外）。因此，一个壳层中的全部三个 p 轨道具有相同的能量，五个 d

轨道也是如此。p 轨道称为三重简并，d 轨道称为五重简并。

2.1.4 自旋量子数 s

电子可有两种自旋，一种是顺时针方向旋转，另一种是逆时针方向旋转，分别以自旋量子数 $s=\frac{1}{2}$ 和 $m_s=\pm\frac{1}{2}$ 来标记。对于量子数为 n、l 及 m 的每一个空间轨道，一般都可以容纳两个自旋方向相反的电子。

原子中电子运动必须遵守四个量子条件，电子分布还必须服从以下两个基本规律：

1）泡利（Pauli）不相容原理

在同一原子中，最多只能有两个电子处在 n、l、m 三个量子数规定的同一状态，并且这两个电子的自旋方向必须相反。也就是说，同一原子中不可能有四个量子数都相等的两个或两个以上的电子。从这个原理出发，可以确定在非受激的原子中各个壳层所容纳的最多电子数为 $Z_n=2n^2$。例如，K 层最多只能容纳 2 个电子，L 层为 8 个，M 层为 18 个，等等。

2）最低能量原理

原子中电子的分布，在不违背不相容原理的条件下，将尽可能地占据最低的空能级而使整个原子体系能量为最低。能级主要是由量子数 n 决定的，n 越大能级也越高。一般情况下，最靠近核的壳层首先被电子占据。能级也和角量子数 l 有关，在某些情况下，n 较小的壳层尚未被占满，而 n 较大的壳层中已开始有电子占据。

当内层电子被高能电子激发形成空穴时，原子处于激发态，外层电子立即跃迁填充空穴，并以发射 X 射线或俄歇电子来释放能量，使原子恢复到稳定态。

电子的量子数可归纳如表 4.1。由此可知，亚层内电子的最大容量分别为：s 为 2，p 为 6，d 为 10，f 为 14 等；而每个电子层内电子的最大容量应分别为：K 为 2，L 为 8，M 为 18，N 为 32 等。

表 4.1 电子的量子数

n	l	m	m_s
1K 层	0 s 亚层	0 轨道数 = 1	
2L 层	1 p 亚层	+1, 0, −1 轨道数 = 3	$+\frac{1}{2}$
3M 层	2 d 亚层	+2, +1, 0, −1, −2 轨道数 = 5	或
4N 层	3 f 亚层	+3, +2, +1, 0, −1, −2, −3 轨道数 = 7	$-\frac{1}{2}$

核外电子的排布影响着电子的能量状态。一般地说，电子的能量首先随 n 值的增大而增大，同一层内，电子能量随亚层 s、p、d、f 的不同依次增大。不同电子层的亚层的能量也有所不同。因此，多电子的原子具有一系列的能级。在正常状态下，原子内位于最低能级的电子最稳定。一般说来，电子首先充填能量最低的亚层。表 4.2 列出了原子的电子轨道配位。

由于核外电子互相排斥，尽可能地彼此远离，因此电子亚层充填时，首先单电子占据亚层内各轨道，并且各轨道内电子的自旋方向相同，然后是自旋方向与之相反的电子依次进入各轨道，配成成对电子。

表 4.2　原子的电子轨道配位（组态）

周期	原子序数	元素	每个亚层轨道中的电子数目												
			层	K	L		M			N				O	
			亚层	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p
1	1	H		1											
	2	He		2											
2	3	Li		K	1										
	4	Be		(2)	2										
	5	B			2	1									
	6	C			2	2									
	7	N			2	3									
	8	O			2	4									
	9	F			2	5									
	10	Ne			2	6									
3	11	Na		K	L		1								
	12	Mg		(2)	(8)		2								
	13	Al					2	1							
	14	Si					2	2							
	15	P					2	3							
	16	S					2	4							
	17	Cl					2	5							
	18	Ar					2	6							

续表

周期	原子序数	元素	每个亚层轨道中的电子数目												
			层	K	L		M			N				O	
			亚层	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p
4A	19	K		K	L		2	6		1					
	20	Ca		(2)	(8)		2	6		2					
	21	Sc					2	6	1	2					
	22	Ti					2	6	2	2					
	23	V					2	6	3	2					
	24	Cr					2	6	4	2					
	25	Mn					2	6	5	2					
	26	Fe					2	6	6	2					
	27	Co					2	6	7	2					
	28	Ni					2	6	8	2					
4B	29	Cu		K	L		2	6	9	2					
	30	Zn		(2)	(8)		2	6	10	2					
	31	Ga					2	6	10	2	1				
	32	Ge					2	6	10	2	2				
	33	As		K	L		2	6	10	2	3				
	34	Se		(2)	(8)		2	6	10	2	4				
	35	Br					2	6	10	2	5				
	36	Kr					2	6	10	2	6				
5A	37	Rb		K	L	M			2	8		1			
	38	Sr		(2)	(8)	(18)			2	6		2			
	39	Y							2	6	1	2			
	40	Zr							2	6	2	2			
	41	Nb							2	6	4	1			
	42	Mo							2	6	5	1			
	43	Tc							2	6	5	2			
	44	Ru							2	6	7	1			
	45	Rh							2	6	8	1			
	46	Pd							2	6	10				
5B	47	Ag		K	L	M			2	6	10	1			
	48	Cd		(2)	(8)	(18)			2	6	10	2			

续表

周期	原子序数	元素	每个亚层轨道中的电子数目												
			层	K	L		M			N				O	
			亚层	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p
5B	49	In							2	6	10	2	1		
	50	Sn							2	6	10	2	2		
	51	Sb							2	6	10	2	3		
	52	Te							2	6	10	2	4		
	53	I							2	6	10	2	5		
	54	Xe							2	6	10	2	6		

周期	原子序数	元素	每个亚层轨道中的电子数目														
			层			N				O				P			Q
			亚层			4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
6A	55	Cs	K	L	M	2	6	10		2	6			1			
	56	Ba	(2)	(8)	(18)	2	6	10		2	6			2			
	57	La				2	6	10		2	6	1		2			
	58	Ce				2	6	10	2	2	6			2			
	59	Pr				2	6	10	3	2	6			2			
	60	Nd				2	6	10	4	2	6			2			
	61	Pm	K	L	M	2	6	10	5	2	6			2			
	62	Sm	(2)	(8)	(18)	2	6	10	6	2	6			2			
	63	Eu				2	6	10	7	2	6			2			
	64	Gd				2	6	10	7	2	6	1		2			
	65	Tb				2	6	10	9	2	6			2			
	66	Dy				2	6	10	10	2	6			2			
	67	Ho				2	6	10	11	2	6			2			
	68	Er				2	6	10	12	2	6			2			
	69	Tm				2	6	10	13	2	6			2			
	70	Yb				2	6	10	14	2	6			2			
	71	Lu				2	6	10	14	2	6	1		2			
	72	Hf				2	6	10	14	2	6	2		2			
	73	Ta				2	6	10	14	2	6	3		2			
	74	W				2	6	10	14	2	6	4		2			

续表

周期	原子序数	元素	每个亚层轨道中的电子数目															
			层			N				O				P			Q
			亚层			4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
6A	75	Re				2	6	10	14	2	6	5		2			
	76	Os				2	6	10	14	2	6	6		2			
	77	Ir				2	6	10	14	2	6	7		2			
	78	Pt				2	6	10	14	2	6	9		1			
6B	79	Au	K	L	M	N				2	6	10		1			
	80	Hg	(2)	(8)	(18)	(32)				2	6	10		2			
	81	Tl								2	6	10		2	1		
	82	Pb								2	6	10		2	2		
	83	Bi								2	6	10		2	3		
	84	Po								2	6	10		2	4		
	85	Ar								2	6	10		2	5		
	86	Rn								2	6	10		2	6		
7A	87	Er	K	L	M	N				2	6	10		2	6		1
	88	Ra	(2)	(8)	(18)	(32)				2	6	10		2	6		2
	89	Ac								2	6	10		2	6	1	2
	90	Th								2	6	10		2	6	2	2
	91	Pa								2	6	10	2	2	6	1	2
	92	U								2	6	10	3	2	6	1	2

2.2 原子和离子半径

在晶体结构中，各个原子或离子的中心保持一定的距离，这是相互作用着的原子或离子静电引力和斥力达到平衡的结果。它说明每个原子和离子各自都有一个其他原子或离子不能侵入的作用范围，这个范围通常被看做是球形的，它的半径被称为原子或离子的有效半径。在晶体结构中原子或离子间距可以看做两个原子或离子有效半径之和。

同种元素的两个原子以共价单键结合时，其核间距的一半称为该原子的共价键；在金属单质晶格中，两相邻原子核间距的一半称为原子的金属半径；当两原子间仅存在范德瓦耳斯相互作用时，相邻两原子核间距的一半称为范德瓦耳斯半径。原子和离子半径数据是晶体化学最基本的参数之一（表4.3和表4.4）。

表4.3　常见离子有效半径(单位：nm)(Berry et al，1983)

Li 1 IV 0.059 VI 0.076 VIII 0.092	Be 2 III 0.016 IV 0.027 VI 0.045	格子内左边的阿拉伯数字表示氧化态，罗马数字表示配位数 同种配位数中的两个数据一个为低自旋状态另一个为高自旋状态										B 3 III 0.001 IV 0.011 VI 0.027	C 4 III 0.008 IV 0.015 VI 0.016	N -3 IV 0.146 3 VI 0.016 5 III 0.010 VI 0.013	O -2 II 0.135 III 0.136 IV 0.138 VI 0.140 VIII 0.142	F 1 II 0.129 III 0.130 IV 0.131 VI 0.133 7 VI 0.008
Na 1 IV 0.099 V 0.100 VI 0.012 VIII 0.118 IX 0.124	Mg 2 IV 0.057 V 0.066 VI 0.072 VIII 0.089											Al 3 IV 0.039 V 0.048 VI 0.054	Si 4 IV 0.026 VI 0.040	P 3 VI 0.044 5 IV 0.017 V 0.029 VI 0.038	S 2 IV 0.184 4 VI 0.037 6 IV 0.012 VI 0.029	Cl 1 IV 0.181 5 III 0.012 7 IV 0.008 VI 0.027
K 1 IV 0.137 VI 0.138 VII 0.146 VIII 0.151 IX 0.155 X 0.159 XII 0.164	Ca 2 VI 0.100 VII 0.106 VIII 0.112 IX 0.118 X 0.123 XII 0.134	Sc 3 VI 0.075 VIII 0.087	Ti 2 VI 0.086 3 VI 0.067 4 IV 0.042 V 0.051 VI 0.061 VIII 0.074	V 2 VI 0.079 3 VI 0.064 4 V 0.053 VI 0.058 VIII 0.072 5 IV 0.036 V 0.046 VI 0.054	Cr 2 VI 0.073 VI 0.080 3 VI 0.062 4 IV 0.041 VI 0.055 5 IV 0.035 VIII 0.057 6 IV 0.026	Mn 2 IV 0.066 VI 0.067 VIII 0.096 3 VI 0.058 4 IV 0.039 VI 0.053 6 IV 0.026 7 VI 0.046	Fe 2 IV 0.063 VI 0.064 VI 0.078 VIII 0.092 3 IV 0.049 VI 0.055 VI 0.065 VIII 0.078	Co 2 IV 0.058 VI 0.065 VI 0.075 VIII 0.090 3 VI 0.055 VI 0.061 4 IV 0.040 VI 0.053	Ni 2 IV 0.055 V 0.063 VI 0.069 3 VI 0.056 VI 0.060 4 VI 0.048	Cu 1 II 0.046 IV 0.060 VI 0.077 2 IV 0.057 V 0.065 VI 0.073 3 VI 0.054	Zn 2 IV 0.060 V 0.068 VI 0.074 VIII 0.090	Ga 3 IV 0.047 V 0.055 VI 0.062	Ge 2 VI 0.073 4 IV 0.039 VI 0.053	As 3 VI 0.058 5 IV 0.034 VI 0.046	Se -2 VI 0.198 4 VI 0.050 6 IV 0.026 VI 0.042	Br -1 VI 0.196 3 IV 0.059 5 III 0.031 7 IV 0.025 VI 0.039
Rb 1 VI 0.152 VII 0.156 VIII 0.161 IX 0.163 X 0.166 XII 0.169 0.172	Sr 2 VI 0.118 VII 0.121 VIII 0.126 IX 0.136 X 0.144 0.131	Y 3 VI 0.090 VII 0.096 VIII 0.102 IX 0.108	Zr 4 IV 0.059 V 0.066 VI 0.072 VII 0.078 VIII 0.084 IX 0.089	Nb 3 VI 0.072 4 VI 0.068 VIII 0.079 5 IV 0.048 VI 0.064 VII 0.069 VIII 0.074	Mo 3 VI 0.069 4 VI 0.065 5 IV 0.046 VI 0.061 6 IV 0.041 V 0.050 VI 0.059 VII 0.073	Tc 4 VI 0.065 5 VI 0.060 7 IV 0.037 VI 0.056	Ru 3 VI 0.068 4 VI 0.062 5 VI 0.057 7 IV 0.038 8 IV 0.036	Rh 3 VI 0.067 4 VI 0.060 5 VI 0.055	Pd 1 II 0.059 2 IV 0.064 VI 0.086 3 VI 0.076 4 VI 0.062	Ag 1 II 0.067 IV 0.100 V 0.109 VI 0.115 VII 0.122 VIII 0.128 2 IV 0.079 VI 0.094	Cd 2 IV 0.078 V 0.087 VI 0.095 VII 0.103 VIII 0.110 0.131	In 3 IV 0.062 VI 0.080 VIII 0.092	Sn 4 IV 0.055 V 0.062 VI 0.069 VII 0.075 VIII 0.081	Sb 3 IV 0.076 V 0.080 VI 0.076 5 VI 0.060	Te 2 VI 0.221 4 III 0.052 IV 0.066 VI 0.097 6 IV 0.043 VI 0.056	I -1 VI 0.220 5 III 0.044 VI 0.095 7 IV 0.042 VI 0.053
Cs 1 VI 0.167 VIII 0.174 IX 0.178 X 0.181 XII 0.185 0.188	Ba 2 VI 0.135 VII 0.138 VIII 0.142 IX 0.147 X 0.152 XII 0.157 0.161	La - Lu 镧系	Hf 2 IV 0.058 VI 0.071 VII 0.076 VIII 0.083	Ta 3 VI 0.072 4 VI 0.068 5 VI 0.064 VII 0.069 VIII 0.074	W 4 VI 0.066 5 VI 0.062 6 IV 0.042 V 0.051 VI 0.060	Re 4 VI 0.063 5 VI 0.058 6 VI 0.055 7 IV 0.038 VI 0.053	Os 4 VI 0.630 5 VI 0.058 6 V 0.049 VI 0.055 7 VI 0.053 8 IV 0.039	Ir 3 VI 0.068 4 VI 0.063 5 VI 0.057	Pt 2 IV 0.060 VI 0.080 4 VI 0.063 5 VI 0.057	Au 1 VI 0.137 3 IV 0.068 VI 0.085 5 VI 0.057	Hg 1 III 0.097 IV 0.119 2 II 0.069 IV 0.096 VI 0.102 VIII 0.114	Tl 1 IV 0.150 VIII 0.159 0.170 3 IV 0.089 VI 0.098 VIII 0.075	Pb 2 IV 0.098 VI 0.119 VII 0.123 VIII 0.129 IX 0.135 X 0.140 XII 0.145 0.149	Bi 3 V 0.096 VI 0.103 VIII 0.117 5 VI 0.076	Po 4 VI 0.094 VIII 0.108 6 VI 0.067	At 7 VI 0.062
Fr 1 VI 0.180	Ra 2 VIII 0.148 0.170	Ac - Lr 锕系														
镧系		La 3 VI 0.103 VII 0.110 VIII 0.116 IX 0.122 X 0.127 0.136	Ce 3 VI 0.108 VII 0.107 VIII 0.114 IX 0.120 X 0.125 0.134 4 VI 0.087 VIII 0.097	Pr 3 VI 0.099 VIII 0.113 IX 0.118 4 VI 0.085 VIII 0.096	Nd 2 VIII 0.129 IX 0.135 3 VI 0.098 VIII 0.111 IX 0.116 0.127	Pm 3 VI 0.097 VIII 0.109 IX 0.114	Sm 2 VII 0.122 VIII 0.127 IX 0.132 3 VI 0.096 VII 0.102 VIII 0.108 IX 0.113 0.124	Eu 2 VI 0.117 VII 0.120 VIII 0.125 IX 0.130 X 0.135 3 VI 0.095 VII 0.101 VIII 0.107	Gd 3 VI 0.094 VII 0.100 VIII 0.105 IX 0.111	Tb 3 VI 0.092 VII 0.098 VIII 0.104 IX 0.110 4 VI 0.076 VIII 0.088	Dy 2 VI 0.107 VII 0.113 VIII 0.119 3 VI 0.091 VII 0.097 VIII 0.103 IX 0.108	Ho 3 VI 0.090 VIII 0.102 IX 0.107 X 0.112	Er 3 VI 0.089 VII 0.095 VIII 0.100 IX 0.106	Tm 2 VI 0.103 VII 0.109 3 VI 0.088 VIII 0.099 IX 0.105	Yb 3 VI 0.087 VII 0.093 VIII 0.099 IX 0.104	Lu 3 VI 0.086 VIII 0.098 IX 0.103

表4.4　范德瓦耳斯半径、共价半径和金属原子半径（单位：nm）

（徐光宪 等，1987）

	ⅠA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ			ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	O
1	H 0.120 0.145 0.037	①r_v为范德瓦耳斯半径；②r_c为共价半径（单键）；③r_m为金属原子半径（α、β、γ…表示变体）																He 0.180
2	Li 0.180 0.123 0.152	Be 0.089 0.113$_\alpha$											B 0.088 0.083	C 0.165 –0.170 0.077	N 0.155 0.070	O 0.150 0.066	F 0.150 0.064	Ne 0.160 0.131
3	Na 0.230 0.157 0.154	Mg 0.170 0.136 0.160											Al 0.125 0.143	Si 0.210 0.117	P 0.185 0.110	S 0.180 0.104	Cl 0.170 –0.190 0.099	Ar 0.190 0.174
4	K 0.280 0.203 0.227	Ca 0.174 0.179$_\alpha$ 0.194$_\beta$	Sc 0.144 0.161	Ti 0.132 0.145$_\alpha$ 0.143$_\beta$	V 0.122 0.132	Cr 0.117 0.125$_\alpha$ 0.131$_\beta$	Mn 0.117 0.124$_\alpha$ 0.137$_\beta$ 0.133$_\gamma$	Fe 0.117 0.124$_\alpha$ 0.129$_\beta$ 0.127$_\gamma$	Co 0.116 0.125	Ni 0.160 0.115 0.125	Cu 0.140 0.117 0.129	Zn 0.140 0.125 0.133	Ga 0.190 0.125 0.122	Ge 0.122 0.123	As (0.185) 0.121 0.125	Se 0.190 0.117	Br 0.180 –0.200 0.114	Kr 0.200 0.189
5	Rb 0.216 0.248	Sr 0.192 0.215$_\alpha$ 0.216$_\beta$ 0.210$_\gamma$	Y 0.162 0.181	Zr 0.145 0.160	Nb 0.134 0.143	Mo 0.129 0.136	Tc 0.136	Ru 0.124 0.133	Rh 0.125 0.135	Pd (0.163) 0.128 0.138	Ag 0.170 0.134 0.144	Cd 0.160 0.141 0.149	In 0.190 0.150 0.163	Sn 0.220 0.140 0.141	Sb (0.220) 0.141	Te 0.210 0.137 0.143	I 0.195 –0.215 0.133	Xe 0.220 0.209
6	Cs 0.235 0.265	Ba 0.198 0.217	La–Lu 镧系	Hf 0.144 0.156$_\alpha$	Ta 0.134 0.143	W 0.130 0.137	Re 0.128 0.137	Os 0.126 0.134	Ir 0.126 0.136	Pt 0.170 –0.180 0.129 0.138	Au 0.170 0.134 0.144	Hg 0.150 0.144 0.160	Tl 0.200 0.155 0.170$_\alpha$ 0.188$_\beta$	Pb 0.200 0.154 0.175	Bi 0.152 0.155	Po 0.153 0.167$_\alpha$ 0.168$_\beta$	At	Rn ■214
7	Fr 0.270	Ra 0.220	Ac–Lr 锕系	104	105	106	107	108	109									
镧系			La 0.167 0.188	Ce 0.165 0.183	Pr 0.165 0.183	Nd 0.164 0.182	Pm 0.181	Sm 0.166 0.180	Eu 0.185 0.204	Gd 0.161 0.180	Tb 0.159 0.178	Dy 0.159 0.177	Ho 0.158 0.177	Er 0.157 0.176	Tm 0.156 0.175	Yb 0.170 0.194	Lu 0.156 0.173	
■系			Ac 0.188	Th 0.180$_\alpha$ 0.178$_\beta$	Pa 0.161	U 0.190 0.139$_\alpha$ 0.153$_\beta$	Np 0.131$_\alpha$ 0.138$_\beta$ 0.152$_\gamma$	Pu 0.151$_\gamma$ 0.164$_\delta$ 0.158$_\varepsilon$	Am 0.184	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

从元素周期表特点，可以总结出原子和离子半径有如下规律：

(1) 对于同种元素的原子半径，共价半径总小于金属半径和范德瓦耳斯半径，而且范德瓦耳斯半径可在较大范围内变化。对于同种元素的离子半径：阳离子由于失去电子，其半径小于原子半径，正电价越高，半径越小；阴离子由于获得电子，其半径大于原子半径，负电价越高，半径越大。

(2) 在同一周期的元素中，在周期表的水平方向上，其原子和离子半径随原子序数的增大而减小。因为在同一周期内原子的电子层数不变，而核电荷随原子序数的增大而增大，因此有缩小半径的倾向；尽管当核电荷增加一个单位时，电子壳上同时也增加一个电子，使电子间的斥力有增加半径的倾向，但前者作用大于后者，因而总的倾向是半径减小，如 Na→Mg→Al→Si 半径递减。

(3) 在同一族元素中，在周期表的垂直方向上，其原子和离子半径随元素的周期数的增大而增大。这是电子层数增加的缘故，如 Li→Na→K→Rb→Cs 半径递增。

(4) 从上述两条规律可得出第三条规律，即从周期表左上方到右下方的对角线方向上，原子和离子半径相近似。如 Li→Mg→Sc→Zr，Na→Ca→Y，Ti→Nb→W 等半径相近。

(5) 在镧系和锕系元素中，其原子和离子半径随原子序数的增加而递减，这一现象称为镧系、锕系收缩。这是因为随原子序数的增大，所增加电子不是充填最外层而是充填于次外层或外数第三层（表 4.2），最外电子层没有增加电子，而核电荷的逐渐增加却增大了对核外电子的引力的缘故。由于镧系收缩影响，镧系之后的第六周期的元素与同一族中第五周期的元素相比，其原子、离子半径十分相近。如：

第五周期　Zr　Nb　Mo　Tc　Ru　Rh　Pb　Ag　Cd　In

第六周期　Hf　Ta　W　Re　Os　Ir　Pt　Au　Hg　Tl

(6) 对于同一种元素来说，阳离子由于失去了电子，离子半径小于原子半径，正电价越高，半径越小；相反，阴离子由于获得电子，其半径大于原子半径。一般说来，阳离子半径常介于 0.01～0.2nm 之间，而阴离子半径则在 0.12～0.22nm 之间。

(7) 同种元素，电价相同的情况下，原子和离子半径随配位数的增高而增大。

(8) 过渡元素离子半径的变化趋势较为复杂，有其独特的规律性，运用晶体场理论可给予较圆满的解释。

原子和离子半径不是完全固定的，在不同的晶体结构中，原子和离子的大小可以有所改变。此外，随着晶体所处的热力学环境的变化，原子和离子半径也有

所变化。一般说来，温度升高，压力减小时，原子或离子半径增大。

结构单位的大小，特别是相对大小，对晶体中质点的排列影响甚大。从晶体化学的角度来看，晶体结构是一些各种大小的质点（一般呈球形）紧密堆砌而成的一个体系。

2.3 最紧密堆积

在晶体结构中，质点之间趋向于尽可能地相互靠近，形成最紧密堆积，以达到最小内能，而使晶体处于最稳定的状态。尽管对于具有共价键的晶体来说，原子的排列受到化学键的方向性和饱和性的影响，但对于大多数具离子键和金属键的晶体来说，用等大球体的最紧密堆积观点来进行分析，还是非常合适的。

1）第一层

等大球在一个平面内的最紧密堆积只有一种形式，如图 4.1 的 A 位。这时，每个球周围有六个球围绕，并在球与球之间形成两套数目相等、指向相反的弧线三角形空隙，分别记为 B、C，见图 4.1。

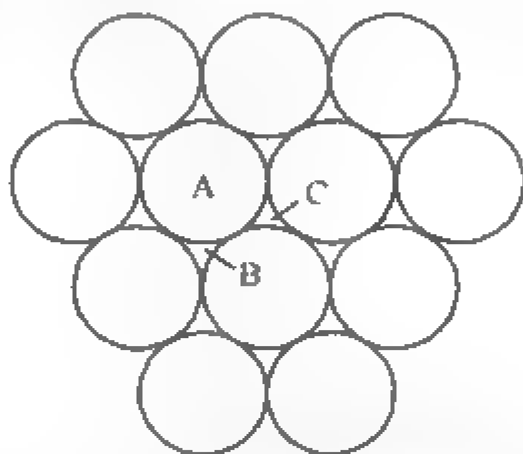


图 4.1 一层球的最紧密堆积

2）第二层

继续堆积第二层球，球只可能置于第一层球的三角形空隙上才是最紧密的，即置于图 4.1 的 B 处或置于图 4.1 的 C 处。但无论置于 B 处或 C 处，其结果是一样的，因为将图 4.2（a）旋转 180°与图 4.2（b）完全相同。所以说两层球作最紧密堆积的形式依然只有一种。

3）第三层

再继续堆积第三层球时，则有两种不同的形式。第一种形式是第三层球的位置重复第一层球的位置（图 4.3）。第二种形式则是第三层球置于第一层和第二层重叠的三角形空隙之上，即第三层球不重复第一层和第二层球的位置（图 4.4）。

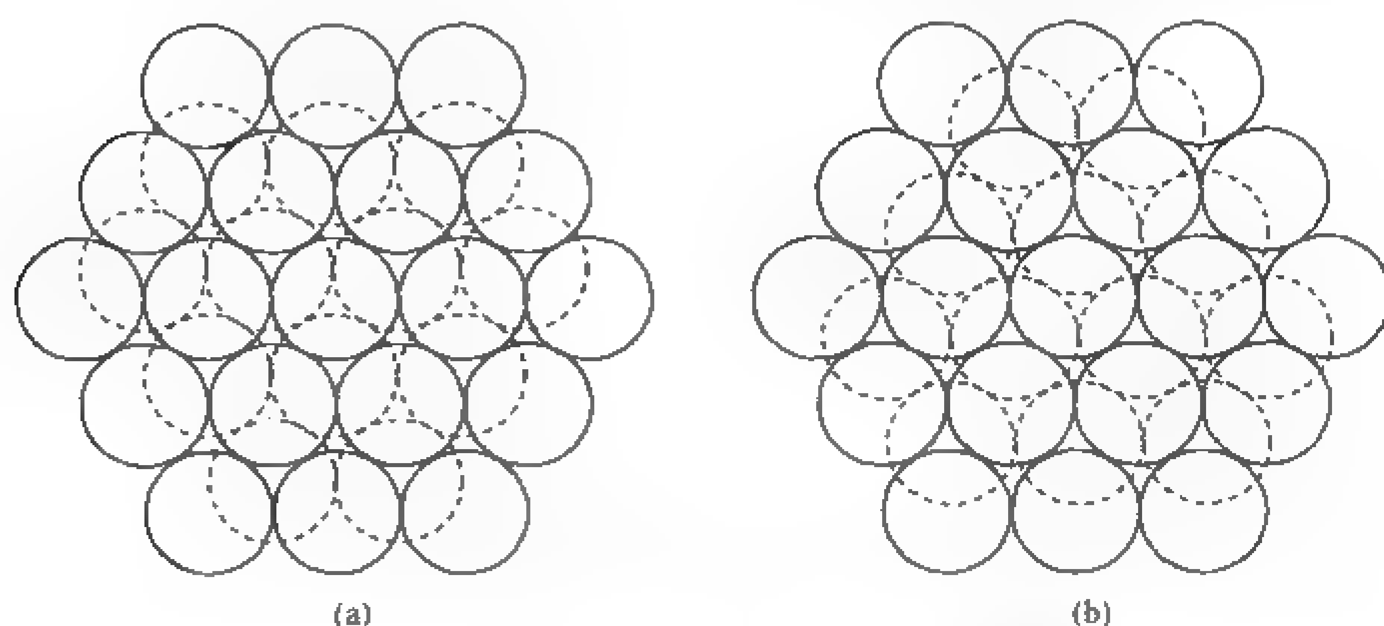


图 4.2　两层球的最紧密堆积

(a) 第二层球（虚线）置于尖端指向下方的三角形空隙上；

(b) 第二层球（虚线）置于尖端指向上方的三角形空隙上

4）第四层

如果在第一种形式的基础上，使第四层球与第二层球的位置重复，并按 ABABAB…或 AACACAC…等两层重复一次的规律连续堆积（图 4.3（a）），其结果球在空间的分布与空间格子中的六方底心格子一致（图 4.3（b）），称之为六方最紧密堆积。

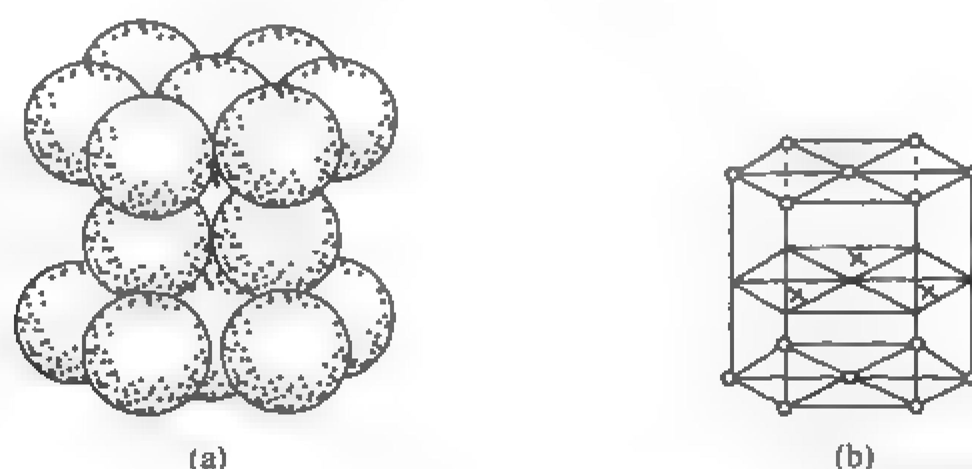


图 4.3　六方最紧密堆积

(a) 球的堆积形式；(b) 球中心的分布（与六方底心格子相当）

○：A 层球中心；×：B 层球中心

如果在第二种形式的基础上，使第四层球与第一层球重复，并按照 ABCABCABC…或 ACBACBACB…等三层重复一次的规律连续堆积（图 4.4（a）和（b）），则球在空间的分布与空间格子中立方面心格子一致（图 4.4（c）和（d）），则称之为立方最紧密堆积。

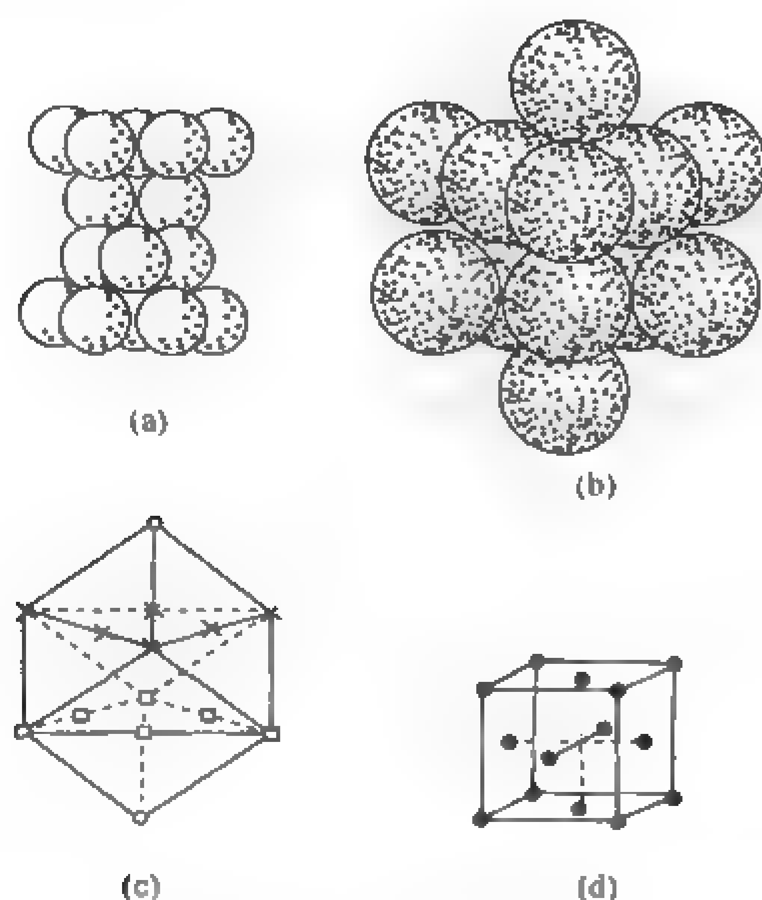


图 4.4　立方最紧密堆积

(a)、(b) 球的堆积形式；(c) 与图 (b) 相适应的球中心的分布与立方面心格子相当（三次轴直立）
○：A 层球中心；□：B 层球中心、×：C 层球中心；(d) 立方面心格子（四次轴直立）

以上这两种堆积形式是基本和最主要的最紧密堆积形式。

5）多层

当然，在一些晶体结构中还见到其他的一些堆积形式，如黄玉 $Al_2[SiO_4]F_2$ 中，阴离子是按 ABACABAC…四层重复一次的形式堆积的。从数学的观点来看，依次类推，可以有五层重复、六层重复等无穷多种形式的堆积。任何多层堆积都可视为六方最紧密堆积层和立方最紧密堆积层的组合。

6）最紧密堆积层中的空隙

在等大球的最紧密堆积中，球体之间仍有空隙存在，空隙占整体空间的 25.95%。空隙有两种。一种空隙是由四个球围成的，将四个球的中心联结起来就可以构成一个四面体，所以这种空隙称为四面体空隙（图 4.5 (a) 和 (b)）。另一种空隙是由六个球围成的，其中三个球在上层，三个球在下层，上下层球彼此错开 60°；将六个球的中心联结起来就可以构成一个八面体，所以这种空隙称为八面体空隙（图 4.5 (c) 和 (d)），八面体空隙显然较四面体空隙为大。

7）四面体和八面体空隙的数目

四面体空隙和八面体空隙的数目与球的数目之间的关系由图 4.6 可以看出来。两个球分别代表六方最紧密堆积（左）和立方最紧密堆积（右）中的任意

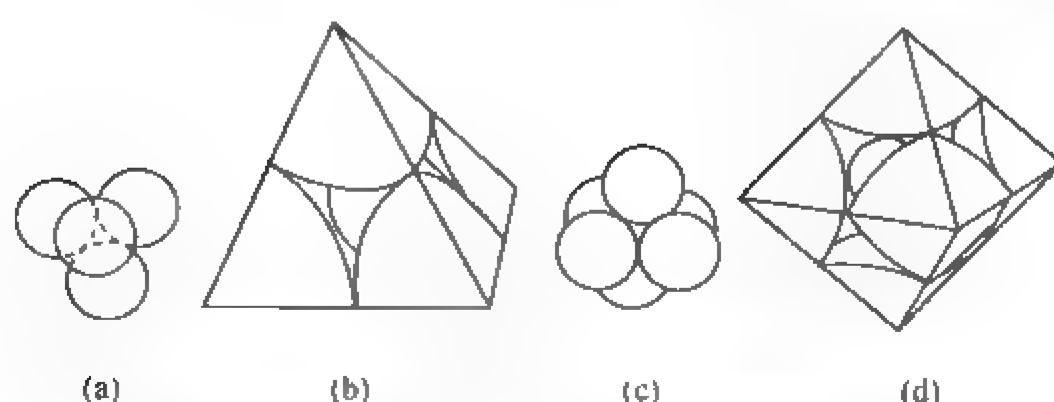


图 4.5　四面体空隙（a）、（b）和八面体空隙（c）、（d）

的球体；四面体和八面体分别代表在该球周围分布着的四面体空隙和八面体空隙。在六方和立方最紧密堆积中，在一个球的周围四面体和八面体空隙的分布虽有不同（在六方中上下相对成对排列，而立方中上下错开相间排列），但数目都是相同的，即一个球的周围有六个八面体空隙和八个四面体空隙。由于八面体空隙和四面体空隙分别由六个球和四个球围成，所以对 n 个球的最紧密堆积来说，八面体应有 $\frac{6n}{6}=n$ 个，四面体空隙应有 $\frac{8n}{4}=2n$ 个。

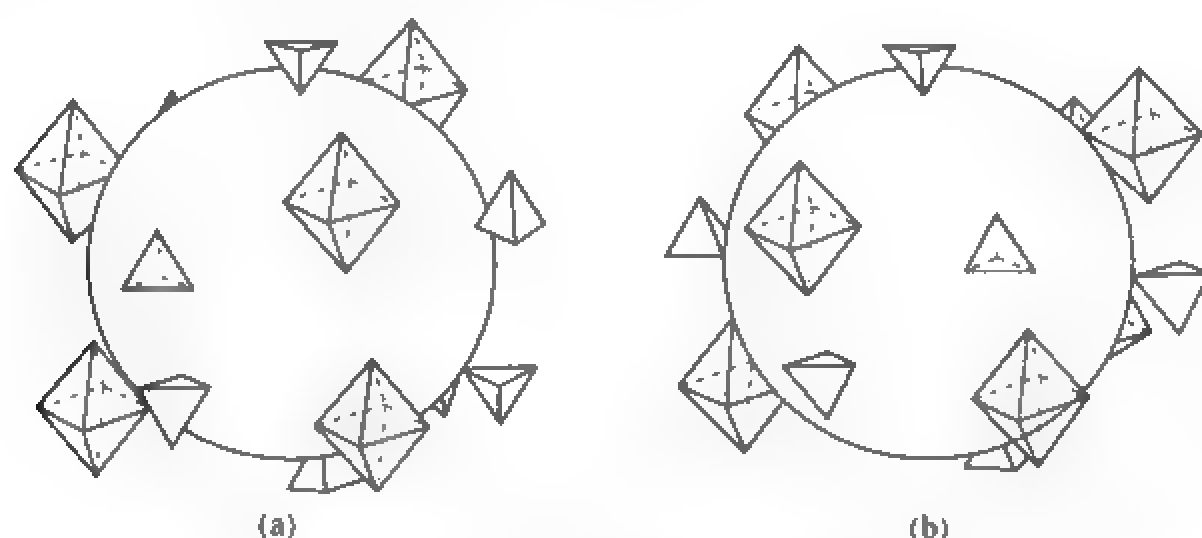


图 4.6　六方（a）和立方（b）最紧密堆积中一个球周围的四面体空隙和八面体空隙的分布

研究最紧密堆积及其空隙，对于了解离子化合物和金属的晶体结构有很大的帮助。就单质来说，许多金属元素的晶体结构常体现为金属原子作等大球的最紧密堆积。如铜、银、金、铂、钯……为立方最紧密堆积；铍、镁、钛、锆……为六方最紧密堆积。而在离子化合物的晶体结构中，则常常是阴离子作最紧密堆积，阳离子填充其空隙。如在 NaCl 的晶体结构中，Cl^- 离子作立方最紧密堆积，Na^+ 离子充填八面体空隙。在分子化合物中，分子作最紧密堆积，但因分子的形状不为球形，情况就更为复杂。

但在以共价键为主的原子晶格中，由于共价键的方向性和饱和性，其组成的

原子不能作最紧密堆积。在一些离子晶格中，也会出现阳离子大小不适合阴离子最紧密堆积的四面体或八面体空隙的情况，使结构发生变形。在金属晶格中，也有不是最紧密堆积的情况，如 α-Fe 晶体中 Fe 原子为立方体心式堆积，此时其空隙占整个堆积空间的 31.8%，不是最紧密堆积的形式。

2.4 配位数和配位多面体

在晶体结构中，原子或离子是按照一定方式与周围的原子或异号离子相接触的。每个原子或离子周围邻近的原子或异号离子的数目称为该原子或离子的配位数。若以一个原子或离子为中心，将其周围的原子或异号离子的中心联结起来，即可获得一个多面体，称为配位多面体。

在等大球的最紧密堆积中，每个球与周围 12 个球相联结。事实上，在不少金属晶体（如铜、银、金）中，金属原子作等大最紧密堆积，配位数为 12。在离子晶体中，存在着不同的阴阳离子，形成非等大球的堆积。对离子晶体来说，只有当异号离子相互接触时才是稳定的，这种情况从平面上来看如图 4.7（a）所示。如果阳离子变小，直到与阴离子相互接触，如图 4.7（b）所示，此时结构仍是稳定的，但已达稳定的极限。如果阳离子更小，则它可能在阴离子中间移动，这样的结构是不稳定的，将引起配位数的改变，如图 4.7（c）、（d）、（e）所示。

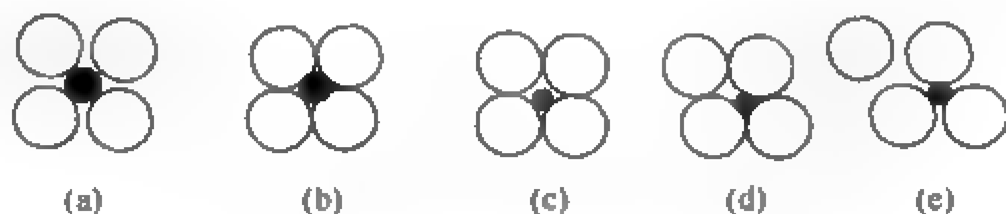


图 4.7 阴阳离子组成稳定结构的平面示意图

（a）稳定的结构；（b）稳定结构的极限；（c）、（d）、（e）结构不稳定，引起配位数的改变

从几何观点来看，离子的配位数取决于离子的相对大小。若以 R_K 和 R_A 分别代表阳离子和阴离子的半径，则由表 4.5 可以说明阴阳离子的比值 $\frac{R_K}{R_A}$ 和阳离子的配位数的关系。

表中所列的各种配位数的极限是根据几何方法计算出来的。以配位数为 6 的情况为例，阳离子周围的阴离子分布于八面体的角顶，通过四个阴离子中心的切面，见图 4.8。从图中可以看出，$2(2R_A)^2 = (2R_K + 2R_A)^2$，由此可得 $\frac{R_K}{R_A} = \sqrt{2} - 1 \approx 0.414$。也就是说，当配位数为 6 时，$R_K : R_A \geqslant 0.414$，阳离子再小，则结构不稳定，如比值近于这个临界值，则 4、6 两种配位数都有可能。

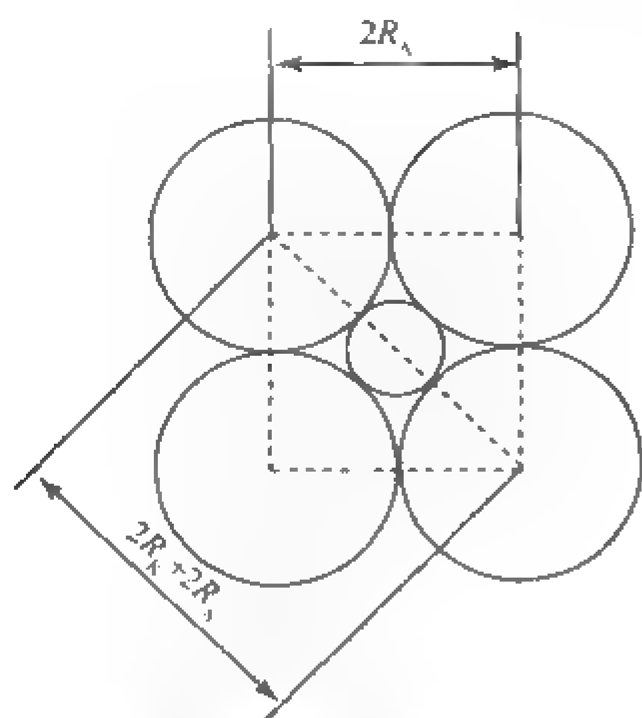


图 4.8　八面体配位（配位数 6）中通过四个阴离子的切面

表 4.5　配位数与离子半径比值的关系

离子半径比值 R_K/R_A	配位数	配位多面体的形状
0.000 ~ 0.155	2	哑铃状
0.155 ~ 0.225	3	三角形
0.225 ~ 0.414	4	四面体
0.414 ~ 0.732	6	八面体
0.732 ~ 1.000	8	立方体
1	12	立方八面体

许多已知晶体结构证实了配位数与$\frac{R_K}{R_A}$之间的关系，但也有配位数与$\frac{R_K}{R_A}$的比值不一致的情况，其主要原因是化学键的影响。配位数取决于阴阳离子半径的比

值只是对纯离子晶格才是完全正确的。当化学键带有极性时，还必须考虑极化作用的影响。对于以共价键结合的晶格，配位数则取决于共价键的方向性和饱和性，也就是说取决于键在空间的分布规律。由于上述原因，在实际晶体结构中，配位数和配位多面体的形式远远超出表 4.5 所列，如 5、7、9、10 等配位数也可能出现。即使同一种配位数也可以有不同的配位形式，如在四次配位中不仅可为四面体配位，还可以成平面四方形配位；在六次配位中不仅有八面体配位，也可能出现三方柱配位等。配位多面体常用于晶体结构的描述中，晶体结构可以被看做由配位多面体以各种形式联结而成的一个体系。在晶体结构中，各种阳离子共价键杂化类型、配位数和配位多面体形状列于表 4.6。

外界条件，如温度、压力和组分浓度等也可以影响配位数。

温度增高使离子的配位数减小，而压力增大则使配位数增大。例如在硅酸盐矿物中，Al^{3+} 可以有 4 和 6 两种配位数；在高温生成的长石等矿物中，Al^{3+} 主要呈四次配位，而在低温的黏土矿物中，它则呈六次配位。

压力对配位数的影响也很大，如石榴子石族各矿物中含有配位数为 8 的 Ca^{2+}、Mn^{2+}、Mg^{2+} 等离子。这些离子的半径由 Ca^{2+} 到 Mg^{2+} 递减，于是造成不同石榴子石形成的压力条件就不一样。Ca^{2+} 呈八次配位需要的压力不大，因此钙铝榴石形成于接触变质条件下；Mn^{2+}、Fe^{2+}、Mg^{2+} 一般呈六次配位，而八次配位则需要在高压条件下才能形成，因而锰铝榴石形成于压力较大的低级区域变质条件下，铁铝榴石形成于压力更大的中级区域变质条件下，而镁铝榴石则见于压力极高的深层的榴辉岩中。压力使晶体中的离子，特别是 O^{2-} 离子受到压缩，从而使阳离子的 O^{2-} 配位数增高。

表 4.6　共价键晶体结构中阳离子键杂化轨道类型、配位数和配位多面体形状

配位数	多面体形状	共价键杂化	元　素
2	线状	sp，dp	H；Cu^{I}，Ag^{I}；Hg^{II}，Au^{IV}
2	角状	p^2，ds	H；As^{V}，Sb^{V}，Bi^{V}，S^{VI}，Se^{VI}，Te^{VI}
3	三角形	sp^2，dsp	Cu^{II}，B，SB^{3+}；C^{IV}，Se^{4+}
3	三角锥	p^3，d^2p	Sn^{2+}，Pb^{2+}；As^{3+}，Sb^{3+}，Bi^{3+}；Se^{4+}，Te^{4+}，I^{5+}
4	四方形	dsp^2，d^2p^2	Cu^{2+}，UO_2^{2+}，W^{6+}
4	矩形	—	Cu^{II}，Ni^{II}，Pd^{II}，Pt^{II}
4	四方锥	d^4	Sn^{2+}；Pb^{2+}；Bi^{3+}；Te^{4+}
4	四面体	sp^3，d^3s	Li，Be，Mg，Mn^{2+}，Fe^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Zn，Cd，Hg^{II}，B，Al，Fe^{III}，Ga^{III}，In^{III}；Si^{IV}，Ge^{IV}，Sn^{IV}；V^{V}，As^{V}，Sb^{V}，Nb^{5+}，Ta^{5+}；S^{VI}，Se^{VI}，Cr^{VI}，Mo^{6+}，W^{6+}

续表

配位数	多面体形状	共价键杂化	元　素
5	五边形	—	UO^{2+}
5	四方锥	d^2sp^2，d^4s	Cu^{2+}，Zn，Ni；Al，Ti^{4+}，V^{5+}
5	三方双锥	d^3sp	V^{5+}
6	六边形	—	UO_2^{2+}，MoO_2^{2+}
6	四方双锥	—	Cu^{2+}，Zn；Te^{4+}；V^{5+}
6	三方柱	d^4sp，d^5p	Fe^{II}，Co^{II}；Ni^{III}；Mo^{IV}，W^{IV}
6	八面体	d^2sp^3，sp^3d^2	Li，Na，Mg，Ca，Mn^{2+}，Fe^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Cu^{2+}，Zn，Cd；Al，V^{3+}，Cr^{3+}，Mn^{3+}，Fe^{3+}，Y，In^{3+}，Tl^{3+}，Sb^{3+}，Bi^{3+}，Co^{III}；Si，Ti，Zr，Mn^{4+}，Sn^{4+}，Ge^{4+}，Pb^{4+}，Pd^{IV}，Pt^{IV}，Fe^{IV}，Ni^{IV}；V^{5+}，Sb，Nb，Ta，Mo，W
7	柱－八面体	—	Na；Ca，Pb^{2+}；Y，La，Ce；Zr
8	复方偏三角面体及其他	—	Ca，Pb^{2+}；Y，Zr，Th，U^{4+}
8	立方体及其他	—	Na，K，Ca，Sr，Ba，Pb^{2+}；Y，Ce^{3+}，Ce^{4+}，Th，U^{4+}
9	面心三方柱		Ca，Sr，Ba，Pb，La，Ce
12	立方八面体及其他	-	Na，K，NH_4^+，Ca，Ba；La，Ce；Cu，Ag，Au；Pb，Bi；Os，Ir，Pt

配位数也因组分的浓度而发生变化。例如，岩浆岩中碱金属浓度增大有利于铝的硅酸盐（Al^{3+}呈六次配位）向铝硅酸盐（Al^{3+}呈四次配位）转变。在碱性岩的矿物中，Zr^{4+}的配位数降低到6，因而在矿物晶格中存在六次配位Ti^{4+}的置换，如异性石。另外，碱性岩中Ti^{4+}的配位数可降低为4，因而可置换Si^{4+}，例如霞石正长岩中的钛榴石$[Ca_2(Al, Fe, Ti)_2]\cdot[(Si, Ti)O_4]_3$。

2.5　化学键

在晶体结构中，质点之间的作用力称为化学键。这种作用力因质点的种类而不同。化学键主要有四种类型，即离子键、共价键、金属键和分子键。

2.5.1　离子键和离子晶格

在离子晶格中占主导地位的化学键为离子键。原子结合成离子晶体时电子重新配置，由一个原子将其一个或几个电子交给另一个原子，从而形成了具有稳定电子壳的阳离子和阴离子。它们之间靠静电引力联系起来，形成离子键。阴阳离

子相互结合时，一般保持原有的电子层结构，电子层并不产生显著的变形，离子皆具有球形对称，离子键无方向性和饱和性。离子晶体结构一般呈最紧密堆积，有较高的配位数；为了保持电性中和，阴阳离子保持一定的数量比例。

鲍林总结了离子晶体结构的规律，提出了以下五条法则：

（1）在阳离子周围，形成一个阴离子配位多面体。阴阳离子间距取决于它们的半径之和，而配位数取决于它们的半径之比。

（2）阳离子的电价为其周围的阴离子的电价所平衡。

（3）当配位多面体共棱，特别是共面时，晶体结构的稳定性会降低。对于高电价和低配位数的阳离子，这个效应更为明显。

这是因为配位多面体共棱和共面时与其共角顶时相比，其中心阳离子之间的距离缩短，从而使斥力增加，稳定性降低。以四面体和八面体配位为例，它们的共角顶、共棱和共面的情况如图4.9所示，其中心阳离子间距的对比列于表4.7。

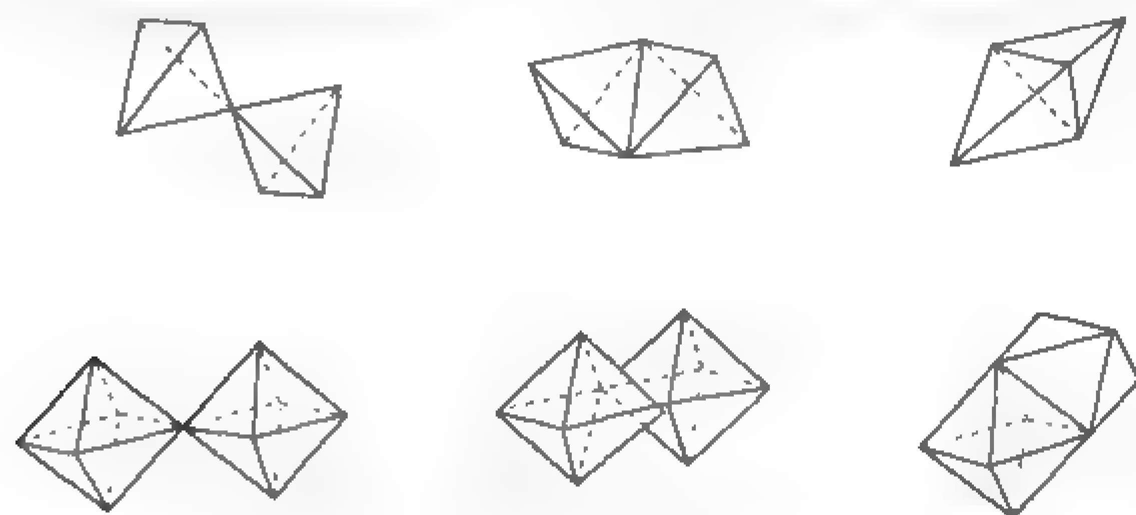


图4.9 四面体和八面体共角顶、共棱和共面的联结

表4.7 四面体和八面体配位多面体共角顶、共棱和共面时中心阳离子间距的对比

四面体			八面体		
共角顶阳离子间距	共棱阳离子间距	共面阳离子间距	共角顶阳离子间距	共棱阳离子间距	共面阳离子间距
1	0.58	0.33	1	0.71	0.58

就已知情况来看，硅氧四面体［SiO_4］只共角顶；钛氧八面体［TiO_6］可以共棱，但不共面。TiO_2 的三个变体金红石、板钛矿和锐钛矿的晶体结构都是以［TiO_6］八面体为基础的，但［TiO_6］八面体在这三个矿物中共棱的数目分别为2、3和4。在自然界中，金红石的普遍性以及锐钛矿的罕见，是由于金红石、板钛矿至锐钛矿的结构的稳定性是递减的。此外，在配位多面体共棱、共面的情况下，常由于中心阳离子的斥力而使配位多面体变形。例如，在金红石中，［TiO_6］八面体共用棱上O—O间距的为0.246nm，而非共用棱上O—O的间距为0.295～

0.278nm。对于正常的［TiO_6］八面体，O—O 间距为 0.277nm。

（4）在晶体结构中有几种阳离子存在时，电价高、配位数低的阳离子趋向于远离。

例如，在岛状硅酸盐结构中，［SiO_4］四面体彼此不相联结，在其他类型的硅酸盐中［SiO_4］四面体也仅以角顶相联结；而镁橄榄石 $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$ 中，［SiO_4］四面体与［MgO_6］或［FeO_6］八面体可以共棱。

（5）在晶体结构中，晶体化学上不同的部分趋向于最小限度。这一法则意味着，在一种晶体结构中，化学上相同的离子应尽可能具有等同的排列位置。

离子晶体的物理性质与离子键的特征密切相关。由于电子皆属于一定离子，质点间电子密度小，对光的吸收较少而使光易于通过，因此，光学性质上表现为折射率及反射率均低、透明或者半透明、具有非金属光泽等。由于不存在自由电子，故一般为不良导体，但熔化后可以导电。由于离子键的键力比较强，所以晶体的热胀系数较小，但因为离子键的强度与电价的乘积成正比，与半径之和成反比，因此晶体的机械稳定性、硬度与熔点等有很大的变动范围。

2.5.2　共价键和共价晶格

在以共价键结合的晶格中，原子以共用电子对的方式达到电子壳的稳定，两原子的电子层发生重叠，因而使介于原子之间的电子密度增高，形成负电桥，把带正电荷的原子核联系起来，从而构成了牢固的共价键。共价键中共用电子对是由两个原子供给的，但也可以由一个原子单独提供，从而形成所谓配位键。

如在闪锌矿中，锌和硫的配位数都是 4。为了四个共价键的形成，硫原子提供六个电子，Zn 原子提供两个电子。图 4.10 中箭头向内表示接受电子对，箭头向外表示给出电子对，没有箭头的线表示一般的共价键。配位键与共价键只是在形成方式上不同，二者在形成之后没有区别。

共价键受电子壳构型的控制，因而有一定的数目，并按一定的方向排布，这称为共价键的饱和性和方向性。

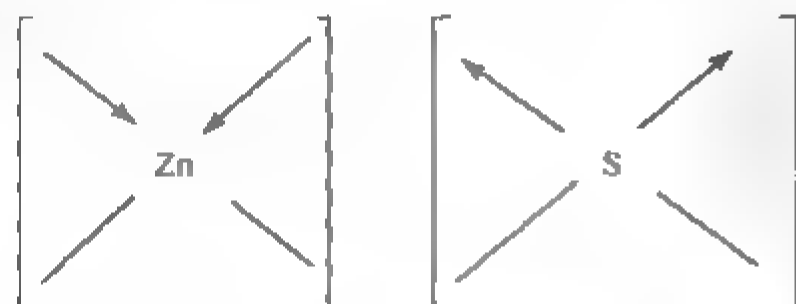
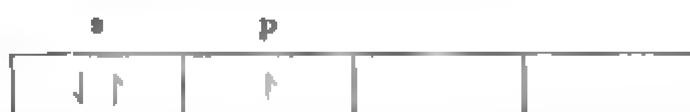


图 4.10　闪锌矿的配位键

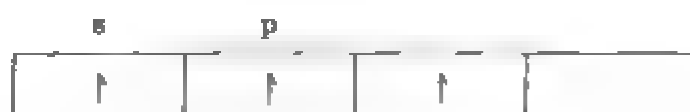
自由原子中的价电子有成对的，也有不成对的。两个原子不成对的电子自旋方向相反时才能形成共价键。因为在这种情况下两个电子所产生的磁场彼此闭

合，使两个原子核之间的电子层发生叠合，密度增大，电子的位能降低，从而形成共价结合的稳定结构。共价键的数目等于原子的不成对的价电子数。

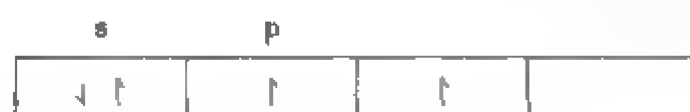
以硼为例，在基态中不成对的电子只有一个（$2p^1$），即



但当它与其他原子作用而处于激发状态时，s 亚层轨道中的一个电子跃迁至 p 亚层的轨道中形成



产生了 sp^2 杂化轨道，出现三个不成对的电子，从而可形成三个共价键。它们按平面三角形分布，彼此以 120°角相交，如络离子［BO_3］$^{3-}$。同样，碳可以由



激发为



产生 sp^3 杂化轨道，形成四个共价键，呈四面体分布，键角为 109°28′，如金刚石（C）。

各元素的电子壳结构见表 4.5，共价键杂化轨道类型及其在空间分布见表 4.6。

由于共价键具方向性和饱和性，因而在晶体结构中，原子配位数小并不一定呈最紧密堆积。一般说来，共价键是相当牢固的，所以晶体有较大的硬度和较高的熔点；共价晶体不导电，与离子晶体不同的是熔体也不导电，呈透明至半透明，具有玻璃－金刚光泽。与键的强度有关的物理性质的差异取决于原子的化合价及其半径的大小。

2.5.3　金属键和金属晶格

金属原子一般倾向于丢失价电子。在具有金属键的晶体中，这些电子作为自由电子而弥漫于整个晶体之中，失去了电子的金属阳离子为自由电子所联系，从而形成金属键。但由于运动着的自由电子在某一瞬间属于某一个原子，而另一瞬

间属于另一个原子，因此在任何一个瞬间看来，在晶体中有原子、阳离子和自由电子共存。

金属键不具方向性和饱和性，因而晶体中的原子常呈现高配位数，并呈最紧密堆积。如自然铜的晶体中，铜原子呈立方最紧密堆积。

由于自由原子的存在，金属晶体为良导体，其硬度较小，有延展性，不透明，反射率高，有金属光泽。

2.5.4　分子键和分子晶格

在晶体结构中，如果结构单位是中性分子，则在它们之间存在的微弱的键力称为分子键。这是由于分子电荷分布不均匀，使分子形成偶极，从而在分子间形成了电性引力。分子键有三种类型：极性分子定向排列（偶极键）、非极性分子在结构中极化而形成极性分子（极化键）和分子热运动产生的临时偶极（弥散键）。

一般说来，分子键没有方向性和饱和性，所以分子间可以实现最紧密堆积，由于分子不是球形，所以最紧密堆积的形式也就比较复杂了。

具有单纯分子键的实例是固态的惰性气体元素。因为它们的原子具有 8 电子的稳定的外壳，所以它们之间仅以单纯的分子键相维系。矿物晶体中具有分子键的实例如斜方硫，八个硫原子以共价键结合成 S_8 分子，分子间以分子键相联系。分子呈最紧密堆积，每一个晶胞中有 16 个分子。

由于分子键是相当弱的，所以分子晶体一般熔点低，可压缩性大，热膨胀率大，导热率小，硬度低，电学及光学性质变化的范围很大，它们取决于分子内原子的种类以及原子间的作用力，但大多数分子晶体是透明而不导电的。

现将各种化学键的特性及其在晶体结构和晶体物理性质上的反映综合列于表 4.8。

表 4.8　化学键的特性及其在晶体结构和物理性质上的反映

	离子键	共价键	金属键	分子键
键的特性	阴阳离子间静电引力，无方向性和饱和性	原子间共用电子对，具方向性和饱和性	阳离子溶于电子云中，无方向性和饱和性	分子间偶极引力，无方向性和饱和性
晶体结构	高配位数，最紧密堆积	低配位数，非最紧密堆积	高配位数，最紧密堆积	非球形分子的最紧密堆积
物理性质	透明，玻璃光泽，不良导体，但熔体导电，一般膨胀系数小，高熔点，高硬度，但随离子电价和半径有一定变化范围	透明，玻璃－金刚光泽，电绝缘体，熔体也不导电，一般熔点高，硬度大，物性差异取决于原子的化合价和半径的大小	不透明，金属光泽，良导体，一般硬度低，有延展性	透明，玻璃－金刚光泽，熔点低，硬度小

上述只是典型的四种键型，在实际矿物晶体中，不仅可以同时存在多种化学键，而且化学键更常常是带有过渡性的。如上述自然硫中 S_8 分子内部为共价键，分子之间为分子键；很多金属硫化物的化学键具有离子键－共价键或离子键－金属键的过渡特征；在 SiO_2 中，化学键是半离子半共价型的。

各种化学键本质的差异在于电子配置的不同，四种典型化学键中电子分布的示意图如图 4.11 所示。

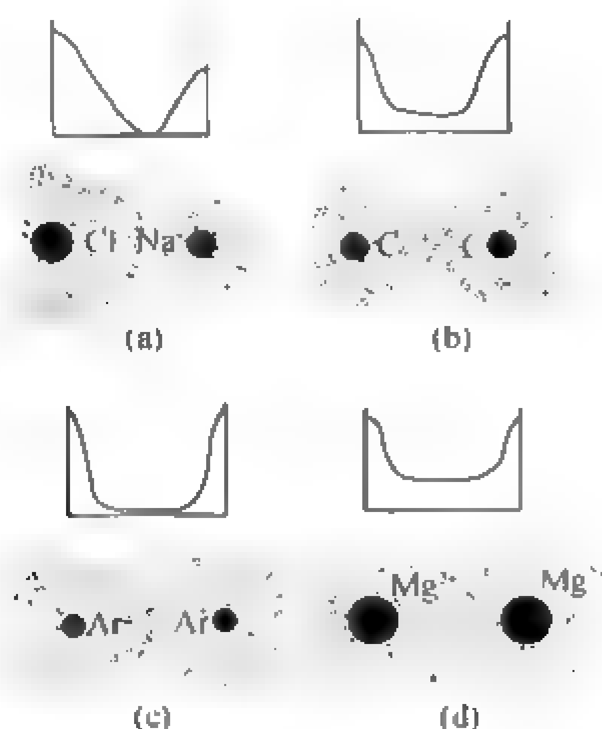


图 4.11 各类化学键中电子的分布
(a) 离子键；(b) 共价键；(c) 分子键；(d) 金属键

决定质点间化学键的是不同质点间接受电子能力的对比（这一点决定了化学键是趋向于离子键或趋向于共价键），以及所有这些质点对电子维系力的大小（这一点决定了化学键的金属键性）。

元素电负性标志着原子接受电子的能力，它是化学键性的主要因素，此外，化学键性的过渡还可以用离子极化来解释。

2.6 元素的电负性

化学键是相互作用着的原子中的电子发生重新配置而产生的作用力。键性决定于电子重新配置的特点，取决于电子作各种不同的重新配置时所放出或吸收的能量的大小。如果以 I 和 E 分别代表电离势和电子亲和能，则在原子 A 和 B 相互作用时，电子由 A 移向 B 的条件为

$$E_B - I_A > E_A - I_B$$

或

$$I_B + E_B > I_A + E_A$$

$I+E$ 称为元素的"电负性"，它标志着某一种元素的原子与其他原子作用时从后者接受电子的能力。各种元素的电负性见表4.9。

元素的电负性越高，则该元素的原子接受电子的能力越强。两个相互作用的原子的电负性之差决定着电子移动情况，因而也就决定着化学键的性质。当两种元素的电负性相差较大时，则电负性低的原子的价电子向电负性高的原子迁移，并将全部集中在这个原子上，从而形成离子键；当两种元素的电负性相同时，则两原子间的电子对对称地分布于两原子之间，为二者所共有，从而形成共价键；当两种元素的电负性之差介于以上两者之间时，则电子偏向于电负性较大的一方，从而可形成过渡性的化学键。

电负性的差值（$\Delta\chi$）与键型的关系如图4.12所示。当电负性差值悬殊，接近于4时形成离子键；而电负性差值很小，接近于0时，形成共价键；电负性差值在0～4之间时，根据差值的大小，可确定其过渡情况即离子键和共价键所占的百分数。

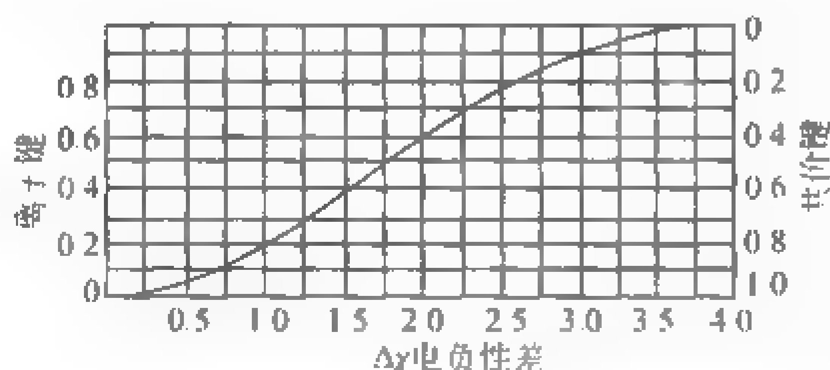


图4.12 电负性的差值与化学键型的关系

电负性取决于原子的核电荷、电价和电子壳的结构。因此，电负性的大小按元素周期表规律变化，即同一周期内电负性从左到右增大，同一族自下而上增大。因而周期表中右上方的元素电负性高，而左下方的元素电负性低（表4.9）。

由此可得出：

（1）最初几族和最后几族元素相结合时将生成以离子键为主的化合物。

（2）中间几族元素彼此相结合或最后几族元素彼此结合时生成共价键为主的化合物，而最初几族元素彼此相结合或长周期中部元素彼此相结合时则形成金属键。

（3）以氧为起点，向周期表的左方和下方看，与其邻近的元素电负性与氧相近，从而与氧形成共价结合，如 $[CO_3]^{2-}$、$[NO_3]^-$、$[PO_4]^{3-}$、$[SO_4]^{2-}$ 等络阴离子。而与氧相隔较远的元素，由于电负性远低于氧，因而与氧形成离子键结合。

表4.9 元素的电负性

	ⅠA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ			ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0
1	H 2.1																	He
2	Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
3	Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.6	V 3^+1.4 5^+1.9	Cr 3^+1.4 4^+2.2	Mn 2^+1.4 4^+1.5	Fe 2^+1.7 3^+1.8	Co 1.7	Ni 1.8	Cu 1^+1.8 2^+2.0	Zn 1.5	Ga 1.5	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
5	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.5	Nb 1.7	Mo 4^+1.6 6^+2.1	Tc 5^+1.9 7^+2.3	Ru 3^+2.8	Rh 2.1	Pd 2.0	Ag 1.8	Cd 1.5	In 1.5	Sn 2^+1.7 4^+1.8	Sb 3^+1.8 5^+2.1	Te 2.1	I 2.5	Xe
6	Cs 0.7	Ba 0.9	TR 1.1 ~1.2	Hf 1.4	Ta 1.7	W 4^+1.6 6^+2.1	Re 5^+1.8 7^+2.2	Os 2.0	Ir 2.1	Pt 2.1	Au 2.3	Hg 1.8	Tl 1^+1.5 3^+1.9	Pb 2^+1.6 4^+1.8	Bi 1.8	Po 2.0	At 2.2	Rn
7	Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Rf 1.4	Db 1.7	Sg 4^+1.4 6^+1.9												
镧系			La 1.1	Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.2	Pm 1.2	Sm 1.1	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.2	Dy 1.2	Ho 1.2	Er 1.2	Tm 1.1	Yb 1.1	Lu	

2.7 离子极化

电子层不是刚性的。当原子或离子位于电场中时，其电子层就可发生变形，并使正负电荷的重心发生相对位移，从而产生偶极。此时，原子或离子的外形将不再呈球形，大小也将有改变，这种现象即称为极化。

在晶体结构中，一方面离子受到由周围离子所产生的外电场作用而“被极化”；另一方面离子本身的电场作用于周围的离子而使后者极化，本身具有“极化力”。

由于不同离子的电子层构型、半径的大小和电荷的多少不同，因而具有不同的极化性质。一般来说，阳离子半径小，电荷集中，外层电子与核的联系较牢固，因此不易“被极化”，而主要表现是具有使其他离子极化的“极化力”，电荷越多，半径越小，极化力越强。而大半径的阴离子则主要表现为被极化。具有18电子外层的铜型离子，一方面半径小有强极化力，另一方面外层电子多也容易被极化。

离子极化引起离子的变形和电子层的穿插，从而使离子键向共价键过渡。同时，极化的结果又使离子配位情况发生变化，并促使配位数降低，甚至可导致晶体结构的复杂化，形成链型、层型或分子结构。

2.8 晶体结构模型

根据晶体结构中最强的化学键在空间的分布和原子或配位多面体联结形式可将晶体结构作如下的分类。

2.8.1 配位基型

晶格中只有一种化学键存在，它可以是离子键、共价键或金属键。键在三度空间作均匀分布。配位多面体以共用面、棱或角顶联结，同一角顶所联结的多面体不少于三个。

2.8.2 架状基型

最强的键也在三度空间作均匀分布。但配位多面体主要是共角顶，同一角顶联结的配位多面体不超过两个，这是使结构开阔的一个原因。在结构的空隙中有时有水分子或附加离子的充填。组成架状基型的配位多面体经常是四面体（如 SiO_4、PO_4、BO_4、AlO_4、BeO_4 和 MgO_4），或八面体（如 MoO_6、WO_6、AlF_6）。

2.8.3 岛状基型

结构中存在着原子团（岛），在团内原子联结的键的强度远大于团外的联

结，这些原子团是可以单一的，它们可呈线状（如 S_2、AsS、SbS）、三角形（BO_3、CO_3、NO_3）、锥状（SeO_3、TeO_3、IO_3）、四面体（SiO_4、PO_4、CrO_4、BF_4）或八面体（Ti_6、ZrO_6、SiF_6、AlF_6）等。原子团也可以由两个配位多面体，如 $[Si_2O_7]$ 双四面体、$[B_2O_5]$ 三角等，或更多的配位多面体，如 S_8 环、$[SiO_4]$ 四面体组成的三方环 $[Si_3O_9]$、四方环 $[Si_4O_{12}]$、六方环 $[Si_6O_{18}]$ 等组成。

2.8.4 链状基型

最强的键趋向于单向分布。原子或配位多面体联结成链，链间以分子键或低价原子相联结。链又可分为单链如 $[Se]_n^0$、$[BO_2]_n^{n-}$、$[SiO_3]_n^{2n-}$ 或双链如 $[Sb_4O_6]_n^0$、$[Si_4O_{11}]_n^{6n-}$ 等。

2.8.5 层状基型

最强键两向分布，原子或多面体联结成单向网层，层间由分子键或其他弱键相联结。

在上述各种结构基型之间，有时出现过渡型，如我国测定的葡萄石的结构为架状层等。

3. 晶体结构变异

3.1 类质同象

3.1.1 类质同象的概念

晶体的化学成分在一定的范围内是可以变化的，主要原因有：一种是晶体结构中质点的取代，即类质同象；另一种是外来物的机械混入的包体。

类质同象是指在晶体结构中部分质点为其他质点所代换，晶格常数变化不大，晶体结构保持不变的现象。

如果相互代换的质点可以成任意的比例，称为完全的类质同象。它们可以形成一个成分连续变化的类质同象，如 $FeCO_3$（菱铁矿）－（Fe、Mg）CO_3 － $MgCO_3$（菱镁矿），$FeCO_3$ 和 $MgCO_3$ 称为这一系列的端员。

如果相互的代换只局限于一个有限的范围内，则称为不完全类质同象，如闪锌矿 ZnS 中，Fe^{2+} 代换 Zn^{2+} 局限于一定的范围。在类质同象代换中，常把次要的成分称为类质同象混入物。

当相互代换的质点电价相同时称为等价的类质同象；如果相互代换的质点电价不同，则称为异价的类质同象，必须有电价补偿，以维持电价的平衡，如 Al^{3+}

代 Si^{4+} 的同时伴随着 Ca^{2+} 代 Na^{+} 等。

3.1.2　类质同象的形成条件

类质同象的形成，必须具备下列条件。

1）质点大小相近

相互代替的原子（离子）有近似的半径，如以 r_1 和 r_2 表示相互代换的原子（离子）半径。根据经验数据：

$\frac{r_1 - r_2}{r_2} < 15\%$　完全的类质同象

$\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ 为 15% ~25%　一般为有限的代换，在高温的条件下完全类质同象

$\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ 为 25% ~40%　在高温条件下形成有限的代换，低温条件下不能形成类质同象

还应指出，配位数对类质同象代换的影响，如 Al^{3+} 与 O^{2-} 半径之比近于四面体和八面体配位的临界值，而 Si^{4+} 与 O^{2-} 半径之比则大大低于此值，因此，硅酸盐 Al^{3+} 可以置换四面体中的 Si^{4+}，而 Si^{4+} 则不能置换八面体配位中的 Al^{3+}。

在元素周期表中，从左上方到右下方的对角线方向上，元素的阳离子半径相近，一般右下方的高价元素易置换左上方的低价元素，从而形成异价类质同象的对角线法则（表 4.10，单位是 Å）。

表 4.10　异价类质同象置换的对角线法则

Li 0.82						
Na 1.10	Mg 0.80	Al 0.61				
K 1.46	Ca 1.68	Sc 0.83	Ti 0.69			
Rb 1.57	Sr 1.21	Y 0.98	Zr 0.80	Nb 0.72	Mo 0.68	
Cs 1.78	Ba 1.44	TR 1.13~0.94	Hf 0.79	Ta 0.72	W 0.68	Re 0.65

2）电价总和平衡

在离子化合物中，类质同象代换前后，离子电价总和应保持平衡。电价不平衡将引起晶体结构的破坏。对于异价类质同象，电价的补偿可通过下列方式：①电价较高的阳离子被数量较多的低价阳离子代换，或相反。前者如在云母中 $3Mg^{2+}$ 代换 $2Al^{3+}$；后者如磁黄铁矿中 $2Fe^{3+}$ 代换 $3Fe^{2+}$，此时在晶体结构中某些 Fe^{2+} 的位置将被空着（缺席结构）。②高价阳离子代换低价阳离子的同时，另有

低价阳离子代换高价阳离子，即离子成对的代换以求得电价的补偿。如斜长石中 $Na^{+}Si^{4+}$ 置换 Ca^{2+} Al^{3+}。③高价阳离子置换低价阳离子伴随着高价阴离子代换低价阴离子。如磷灰石中 Ce^{3+} 代换 Ca^{2+} 伴随着 O^{2-} 代换 F^{-}。④低价阳离子代换高价阳离子，所亏损的电价由附加阳离子来补偿。如绿柱石中 Li^{+} 代换 Be^{2+}，所亏损的正电荷由附加阳离子 Cs^{+} 来补偿。

3）相似的化学键性

类质同象的置换受到化学键性的限制。键性与离子外层电子壳的构型有关。离子类型不同，极化力强弱各异，惰性气体型离子易形成离子键，而铜型离子趋向于共价结合。这两种不同类型的离子之间，不易形成类质同象代换。如 Ca^{2+} 和 Hg^{2+}，在六次配位中半径分别为 0.108nm 和 0.110nm，非常相近，但因离子类型不同所形成的键性各异，所以它们之间不产生类质同象代换。硅酸盐矿物中不易发现铜、汞等元素，相反，在铜和汞等元素的硫化物中也不易发现钠、钙等元素。配位多面体的形状有时也影响类质同象的代换，如辉钼矿 MoS_2、辰砂 HgS、辉铜矿 CuS_2 和雌黄 As_2S_3 等中只允许很少种元素的类质同象代换。

4）热力学条件

除决定类质同象的内因外，还要考虑外部条件的影响。

温度升高类质同象代换的程度增大，温度下降则类质同象代换减弱。如高温下磁铁矿 $FeFe_2O_4$ – 钛铁矿 $FeTiO_3$、钠长石 $NaSi_3AlO_8$ – 钾长石 $KAlSi_3O_8$ 形成固溶体，而低温下发生分解。

压力的增大，有时会限制类质同象代换的范围，并促使固溶体分解。

组分的浓度对类质同象也会产生影响。如在磷灰石的形成过程中，若 P_2O_5 浓度很大而钙量不足，则锶、铈族等元素可以占据钙的位置，从而使磷灰石中可以聚集相当大量的稀有分散元素。

3.1.3 等价类质同象

1）一价元素

①Li^{+} 与 Na^{+} 代换不完全，如在锂辉石中 Na^{+} 代 Li^{+} 可达 8%。②Na^{+} 与 K^{+} 的代换常见，如钾长石与钠长石在熔融点为连续系列，温度下降发生离溶。③Rb^{+} 在钾微斜长石和云母中可以代换 K^{+}。④Cs^{+} 在云母和光卤石中可以代换 K^{+}，钾长石中 Cs_2O 可达 0.3；铯榴石中 K_2O 可达 0.8。

2）二价元素

①Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+} 之间的类质同象甚为广泛。Mg^{2+} 与 Fe^{2+} 在辉石、角闪石和石榴子石中，可以形成 Fe-Mg 连续类质同象系列。Fe^{2+} 与 Mn^{2+} 在锰橄榄石、石榴子石中为连续系列。Mn^{2+}、Mg^{2+} 之间的代换是不完全的。②Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 的

代换不完全，在方解石中 Mg^{2+} 代 Ca^{2+} 达22%。但是，更为常见的是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 不形成类质同象而形成复化合物，如白云石、透辉石、透闪石等。③Fe^{2+} 与 Ca^{2+} 的代换不完全，在方解石中 Fe^{2+} 代换 Ca^{2+} 可达18%，在石榴石中Fe-Ca为不完全系列。④Mn^{2+} 与 Ca^{2+} 的代换常不完全。如在碳酸盐、硅灰石－蔷薇辉石、石榴子石中皆为不完全的类质同象。⑤Sr^{2+} 与 Ba^{2+} 的代换见于重晶石、天青石，在碳锶石－毒重石中有巨大间断的不完全系列。⑥Zn^{2+} 与 Mg^{2+}、Fe^{2+} 的有限代换见于碳酸盐、硫酸盐。

3）三价元素

①在高温条件下，Cr^{3+}、Fe^{3+}、V^{3+} 成类质同象。②Fe^{3+} 和 Al^{3+} 在石榴子石中为连续系列，在绿帘石中 Fe^{3+} 可达40%，在正长石中 Fe^{3+} 代换 Al^{3+} 可达10%。③稀土元素的类质同象是非常特征的。常分为两组：钇组稀土——Y^{3+}、Tb^{3+}、Dy^{3+}、Ho^{3+}、Er^{3+}、Tm^{3+}、Yb^{3+}、Lu^{3+}（配位数为6时在0.094～0.102nm之间）；铈组稀土——La^{3+}、Ce^{3+}、Pr^{3+}、Nb^{3+}、Pm^{3+}、Eu^{3+}（配位数为6时半径在0.103～0.113nm之间）。稀土元素的离子电价相同，外层电子结构相同，半径相近，因而在矿物中可互相代换，密切共生。④在钪钇石中，Y^{3+} 代 Sc^{3+} 可达17%。

4）四价元素

①Zr^{4+} 与 Hf^{4+} 经常呈类质同象，如锆石和其他含锆硅酸盐。②Zr^{4+} 与 Th^{4+} 亦可成类质同象，但 Zr^{4+} 与 Th^{4+} 的代换极为有限。③Ge^{4+} 在硅酸盐中可以代换 Si^{4+}。

5）五价元素

Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 在各种铌钽复杂氧化物中的相互代换是非常特征的，可以形成连续系列。

6）六价元素

Mo^{6+} 代换 W^{6+} 出现在白钨矿（Mo^{6+} 代 W^{6+} 达40%）、黑钨矿中，钼铅矿中 W^{6+} 代 Mo^{6+} 可达50%。

3.1.4　异价类质同象举例

①K^{+} 与 Ba^{2+}，以KSi→BaAl的代换方式在长石中形成代换系列；2K→Ba的不完全代换见于沸石中。②Na^{+} 与 Ca^{2+}，在斜长石中以NaSi→CaAl的代换方式形成系列；在阳起石、蓝闪石中的NaAl→CaMg，在角闪石中 $NaFe^{3+}$→CaMg的代换是有限的；在沸石中有2Na→Ca的代换；在铈铌钙钛矿中，NaNb→CaTi可形成有限代换。③Li^{+} 和 Fe^{2+}，以LiAl→2Fe的代换方式在云母中形成连续系列。④稀土元素的三价离子常置换 Ca^{2+}。2Ca→NaTR不完全系列见于钙钛矿；CaAl→

CeFe 代换系列见于褐帘石；CaNb →TRTi 不完全系列见于烧绿石（TR 代 Ca 达 70%）；$3Ca^{2+}$ →2Y 的有限代换见于萤石（Y 代 Ca 达 17%）。⑤Y^{3+} 和 U^{4+} 的有限代换见于黑稀金矿 - 钛铀矿（YNb→UTi）；Y^{3+} 和 Zr^{4+} 的代换以 YP→ZrSi 见于磷钇矿（Zr 代 Y 达 3%）；在锆石中 Y 代 Zr 可达 15%。⑥Mg^{2+}（Fe^{2+}）与 Al^{3+} 的代换，还有 MgSi→2Al 在普通辉石、普通角闪石中为不完全系列，3Mg →2Al 在云母中系列有间断。⑦Al^{3+} 与 Si^{4+} 的代换，还有 Si →NaAl（普通角闪石、霞石中为不完全代换）等。⑧Nb^{5+}、Ta^{5+} 和 Ti^{4+} 的代换是经常的，如 3Ti →2Nb + Fe 在金红石中（Nb + Fe 代 Ti 达 30%），在钙钛矿、榍石、钛铁矿中 Nb、Ta 也极为常见。此外，Nb^{5+}、Ta^{5+} 还可以代换锆石中的 Zr^{4+} 和锡石中的 Sn^{4+}。

以上为离子晶体类质同象，下面再对以共价键、金属键为主的矿物晶体中的类质同象举例。

铂族元素铑、钌、钯、锇、铱、铂半径近似，它们的类质同象颇为广泛。铁、铜、镍、锌、铼等亦常可以类质同象混入物代换铂族元素。金与银有相似的原子半径、化学性质和晶体结构，常形成完全类质同象。在硫化物和硒化物、碲化物中的类质同象比较复杂。铜和银（黝铜矿中银代铜达 34%，砷硫银矿中铜代银达 36%）、锌和镉（硫镉矿中锌代镉达 58%，闪锌矿中镉代锌达 3.5%）之间形成广泛的类质同象。另外，铜和金、锌、汞之原子半径相近，亦可形成有限的类质同象。在碲化物中，金和银之间表现广泛的类质同象，如碲金银矿。闪锌矿中类质同象混入物的元素多至十几种（铁、镉、锰、汞、镓、锗、铟以及较少的铊、硒、碲等）。某些混入物的出现与温度有关，如锗见于低温浅色闪锌矿，而铟则见于较高温度下生成的深色闪锌矿。高温时，ZnS 和 FeS 可形成类质同象，这是因为温度升高时 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的配位数将降至 4，因而可以代换锌。当温度降低时，Fe^{2+} 的配位数将增大为 6，则固溶体发生分解。

Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 的代换如黄铁矿（镍含量达 20%）、方硫镍矿（铁含量达 16%）。Co^{3+} 和 Ni^{3+} 的完全类质同象系列见于方钴矿中。As^{3+} 和 Sb^{3+} 在黝铜矿中形成完全的连续系列，在硫锑铜银矿中砷代锑达 55%。Sb^{3+} 和 Bi^{3+} 的类质同象，在辉锑矿中 Sb 代 Bi 达 17%，在辉铋锑矿中达 50%，在锑硫镍矿中铋代锑达 12%。Ge^{4+} 和 Sn^{4+} 在硫银锗矿中形成连续代换系列。铼是一种典型的分散元素，但 Re^{4+} 和 Mo^{4+} 的半径相近，化学性质相似，因而铼常代换钼，实际上，铼主要集中于辉钼矿中，其集中程度可达 0.05 ~ 1.00 g/1 000kg。

阴离子和络阴离子的类质同象代换也有等价和异价、完全和不完全之分，有时阴离子的代换与阳离子的代换平行地进行，如独居石的化学式可写成（Ce, La, Th, Ca, Y…）[（PO_4），（SiO_4），（SO_4）]。

一些阴离子团的形状、大小相似，其中的一些能形成类质同象代替：

O^{2-}，F^{-}，OH^{-}；

S^{2-}，Se^{2-}，Br^{-}，Cl^{-}，I^{-}；

$[NO_3]^{-}$，$[CO_3]^{2-}$，$[BO_3]^{3-}$；

$[ClO_3]^{-}$，$[B_2O_3]^{-}$；

$[MnO_4]^{-}$，$[ClO_4]^{-}$，$[SO_4]^{2-}$，$[SeO_3]^{2-}$，部分的$[CrO_4]^{2-}$；

$[SeO_4]^{2-}$，$[CrO_4]^{2-}$，$[VO_4]^{2-}$，$[AsO_4]^{3-}$，$[PO_4]^{3-}$，$[SiO_4]^{4-}$，$[GeO_4]^{4-}$，$[MoO_4]^{2-}$，$[WO_4]^{2-}$，$[IO_4]^{-}$，$[MoO_4]^{-}$。

3.1.5　类质同象的分解

一定的物理化学条件下类质同象的形成相对稳定，当条件改变就变得不稳定，甚至于发生分解。类质同象混合物分解的主要因素有温度、压力和氧化还原电位等。

温度升高和压力减小有利于形成类质同象；反之，温度下降和压力增大促使固溶体分解。黄铜矿 $CuFeS_2$-方黄铜矿 $CuFe_2S_3$，镍黄铁矿（Fe，Ni）$_9S_8$-磁黄铁矿 $Fe_{1-x}S$，黝锡铁矿 Cu_2FeSnS_4-黄铜矿 $CuFeS_2$，磁铁矿 $FeFe_2O_4$-钛铁矿 $FeTiO_3$，钾长石 $KAlSi_3O_8$-钠长石 $NaAlSi_3O_8$ 等都是温度下降后固溶体分解的实例。固溶体分解时被分离出的物相受晶体结构的控制，因此常在主晶体中呈定向排列。

若固溶体中类质同象混入物是变价元素，当氧化电位增高时，该元素将从低价状态变为高价状态。同时，阳离子半径减小，因而原矿物晶格发生破坏，类质同象混入物就从主晶体中析出。例如，铁、锰在内生成矿作用中主要呈二价，彼此可呈类质同象代换，但在外生条件下，则被氧化为高价（Fe^{3+}、Mn^{4+}），因而从晶格中析离。它们可形成独立矿物，在有利条件下还可以形成矿床。同样，铬、钒在内生成矿作用中主要呈三价离子，与 Fe^{3+}、Ti^{3+} 相互代换，但在外生条件下转变为高价离子（Cr^{6+}、V^{5+}），因而与铁、锰、钛分离，然后再与氧结合成络离子（$[CrO_4]^{2-}$、$[VO_4]^{3-}$）并形成铬酸盐与钒酸盐矿物。类似的实例还有镍与钴、铁与镁、铀等。许多矿物氧化时，不但元素的电价发生改变，而且元素之间从共价结合转变为离子结合，从而导致类质同象混入物从主晶体中分离出来；黝铜矿、闪锌矿氧化时许多类质同象混入物的分离就可以这样来解释。

类质同象混入物的分解常常能造成某些元素的工业集中。例如，超基性岩矿物中的类质同象混入物氧化和分离的结果有时可形成铁、锰和镍的次生矿床。了解类质同象分解也有助于分析矿床氧化带和原生矿床的关系，从而进一步寻找原生矿床。

类质同象是矿物中一个极为普遍的现象，它是引起矿物化学成分变化的一个主要原因。地壳中，有许多元素本身很少或根本不形成独立矿物，而主要是以类

质同象混入物的形式赋存于一定的矿物的晶格中。例如，铼经常存在于辉钼矿中，镉、铟、镓经常存在于闪锌矿中。类质同象的研究有助于阐明矿床中元素赋存状态，寻找稀有分散元素，进行矿床的综合评价。同时，由于类质同象的形成与矿物生成条件有关，因而类质同象的研究还有助于了解成矿环境。

类质同象代换所引起的矿物的化学成分的规律变化，必然会相应地导致矿物相应的物理性质，如颜色、光泽、条痕、折射率、密度、硬度、熔点等的规律变化。根据矿物物性的测定还可以系统地研究这些规律变化的相互关系，从而确定矿物组分的变化。

3.2 型变（晶变）现象

类质同象的代换只引起晶格常数不大的变化，而晶格结构并不破坏。但类质同象只能在一定条件下产生，超越这些条件的范围将引起晶体结构的改变（型变）而获得新物质。

在化学式属于同一类型的化合物中，随着化学成分的规律变化，引起晶体结构型式的明显而有规律的变化的现象称为型变现象。晶体结构单位的半径和极化性质的巨大差别是引起型变的主要原因。

以二价金属的无水碳酸盐矿物为例。离子半径小于1的二价阳离子 Mg^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 分别形成方解石族的菱镁矿、菱钴矿、菱锌矿、菱铁矿和菱锰矿，它们都具有属于三方晶系的方解石（$CaCO_3$）型结构（配位数为6）。随着阳离子半径的改变，它们所形成的晶体的菱面体 $\{10\bar{1}1\}$ 的面角稍有变化。但离子半径大于1的二价阳离子 Sr^{2+}、Ba^{2+}、Pb^{2+} 则分别形成属于斜方晶系的文石（$CaCO_3$）型结构（配位数为9），随着离子半径的改变，它们所形成的斜方柱面也稍有变化。而离子半径近于1的二价阳离子 Ca^{2+} 则在不同的条件下，分别可以形成三方晶系的方解石和斜方晶系的文石。

类质同象和型变现象体现了事物由量变到质变的规律。型变现象的研究有助于阐明许多晶体结构之间的关系，并把它们系统化。

3.3 同质多象

同种化学成分的物质，在不同的物理化学条件（温度、压力、介质）下，可以形成不同结构的晶体，这种现象称为同质多象。这些结构不同的晶体称为该种成分的同质多象变体。

例如，金刚石、石墨和富勒烯 C_{60} 就是碳的三种同质多象变体。每一种变体都有自己一定的热力学稳定范围，都具备自己特有的形态和物理性质，因而都是一个独立的矿物种。

同一物质的同质多象变体在晶体学中通常根据形成温度由低到高依次用希腊字母 α-、β-、γ-等冠于其名称或成分之前加以区别。

同质多象各种变体之间在一定的外界条件下可以发生相互的转变。因为转变的温度是较为固定的，所以自然界矿物中某变体的存在或某种转化过程，常可以帮助我们推测该矿物所存在的地质体的形成温度。因此，它们被称为“地质温度计”。表 4.11 列出了矿物中一些同质多象变体的转变温度，对于同一物质来说，一般是高温变体具有较高的对称。

压力的变化对同质多象的转变有很大的影响。例如，从表 4.12 可以看出，在深度不同的地下由于压力不同，α-石英 $\rightleftharpoons$ β-石英的转变温度发生很大变化。此外，介质的化学成分有时也可以对变体的转变温度产生一定的影响。

表 4.11　某些矿物同质多象变体的转变温度

同质多相变体	成分	晶系	转变点温度
α-石英，β-石英	SiO_2	三方，六方	573℃
β-鳞石英，β-白硅石	SiO_2	六方，等轴	1470℃
硅灰石，假硅灰石	$Ca_3[Si_3O_9]$	三斜，假六方	1190℃
闪锌矿，纤锌矿	ZnS	等轴，六方	1020℃
辉铜矿，等轴辉铜矿	Cu_2S	斜方，等轴	91～105℃
螺状硫银矿，辉银矿	Ag_2S	斜方，等轴	170℃

表 4.12　不同压力下（地下不同深度）α-英石 $\rightleftharpoons$ β-石英的转变温度

压力/1.013×10^5 Pa	1	250	1250	2500	3000	5000	7500	9000
相当于地下深度/km	0	1	5	10	12	20	30	36
α-石英 $\rightleftharpoons$ β-石英的转变温度/℃	573.0	580.3	601.6	626.2	644.0	681.3	734.5	832.0

一些同质多象变体可以在几乎相同的温度与压力下形成，而且都稳定。如 FeS_2 成为白铁矿（斜方）和黄铁矿（等轴）；TiO_2 成为金红石（四方）、锐钛矿（四方）和板钛矿（斜方）；$CaCO_3$ 成为方解石（三方）和文石（斜方），等等。它们的成因比较复杂，一般是与介质成分、杂质以及酸碱度有关。如 FeS_2 在同一温度和压力下，在碱性介质中沉淀生成黄铁矿，而在酸性介质中生成白铁矿；在地壳表面的情况下，在基性岩的风化壳上 $CaCO_3$ 易形成文石，而在其他场合则生成方解石，而锶的存在可促使文石结构稳定。

同质多象的转变又可分为单向的（不可逆的）和双向的（可逆的）两种

类型。

单向的转变如 $CaCO_3$ 的斜方变体文石在400℃左右可以转变为三方变体方解石，但温度降低则不再形成文石。

双向的转变如 α-石英⇌β-石英转变在573℃时瞬时完成，而且可逆。因此，α-石英与β-石英不能在同一热力学条件下存在，自然界中所生成的β-石英晶体已全部变成了α-石英。

同质多象转变的难易一般与变体间结构差异程度有关。差异越大，转变越难，且往往是不可逆的。

同质多象变体间晶体结构的差异，有如下几种类型：

(1) 配位数不同，晶体结构的类型也不一样，如碳的两种变体金刚石（等轴晶系，配位数为4，配位型结构）和石墨（六方晶系，配位数为3，层型结构）。

(2) 配位数不同，但结构类型相同。如 $CaCO_3$ 的两种变体方解石（三方晶系，配位数为6）和文石（斜方晶系，配位数为9）配位数不同，都属岛型结构。

(3) 配位数相同，但结构类型不同。如 Sb_2O_3 的两个变体锑华和方锑矿，配位数相同，但前者为三方晶系链型结构，后者为等轴晶系岛型结构；在 TiO_2 的变体金红石和锐钛矿中，Ti 的配位数都是6，但前者为四方晶系的链型结构，后者为四方晶系的架型结构。

(4) 配位数和结构类型都相同，仅晶体结构上有某些差异。如 ZnS 的变体闪锌矿（等轴）与纤锌矿（六方），配位数相同皆为4，并且结构都属配位型，只是阴离子堆积形式不同，前者为立方最紧密堆积，后者为六方最紧密堆积。又如，SiO_2 的几种变体的晶体结构差异主要在于［SiO_4］四面体之间 Si—O—Si 联结的角度不同（图4.13）。

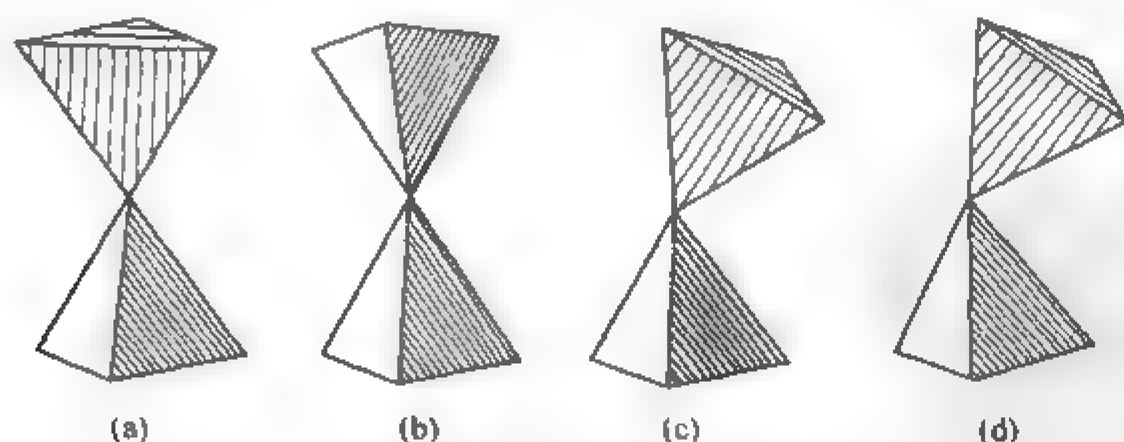


图4.13 SiO_2 的变体中 Si—O—Si 联结的角度

(a) β-白硅石（180℃）；(b) β-鳞石英（160℃）；(c) β-石英（150℃）；(d) α-石英（137℃）

3.4　多型

多型是一种一维的特殊类型的同质多象。各种多型中虽存在相同的单位层，但单位层的堆积顺序不同，也就是说，同种物质的不同多型仅以堆积层的重复周期不同相区别。

例如，ZnS 有两种同质多象变体，即阴离子作立方最密积堆积的闪锌矿和阴离子作六方最紧密堆积的纤锌矿。但在纤锌矿中存在有多种不同的多型，它们如表 4.13 所列。

表 4.13　纤锌矿多型变体

多型	堆积层的重复周期	空间群	晶胞参数（均按六方晶胞）	
			a_0/nm	c_0/nm
2*H*	A B	$P6_3mc$	0.381	0.624
4*H*	A B C B	$P6_3mc$	0.382	1.248
6*H*	A B C A C B	$P6_3mc$	0.381	1.872
8*H*	A B C A B A C B	$P6_3mc$	0.382	2.496
10*H*	A B C A B C B A C B	$P6_3mc$	0.382	3.120
9*R*	A B C B C A C A B	$R3m$	0.382	2.808
12*R*	A B A C B C B A C A C B	$R3m$	0.382	3.744
15*R*	A B C A C B C A B A C A B C B	$R3m$	0.382	4.680
21*R*	A B C A C A C B C A B A B A C A B C B C B	$R3m$	0.382	6.552

由表 4.13 可以看出，纤锌矿的各种多型在平行层的方向上晶胞参数相等，在垂直层的方向上晶胞参数则等于单位层厚度的整数倍。

在多型的晶体结构中，原子配位的情况是相同的，仅仅有堆积层顺序上的差异，因此，不同多型具有相近的内能，它们在形态物性上也几乎没有差异，甚至不同多型可以在同一块晶体之中共存。多型在矿物学中被看成是同一矿物种的结构变种。

多型在很多具有层型结构的晶体中存在，如碳硅石、石墨、辉钼矿、云母、绿泥石、高岭石等。

3.5　有序与无序结构

当两种不同的原子或离子在晶体结构中可以占据相同的位置时，如果它们相互间的分布是任意的，即它们占据任何一个该等同位置的概率都是相同的，则这种结构称为无序结构，如果它们相互间的分布是有规律的，即两种原子或离子各

占有特定的位置，则这种结构称为有序结构。

以成分简单的金三铜矿 Cu_3Au 和铜金矿 CuAu 为例。金三铜矿在 395℃以上具无序结构，Au 和 Cu 原子彼此任意分布于立方面心晶胞的角顶和面中心，空间群为 *Fm*3*m*。但若将其缓慢冷却，Au 和 Cu 原子在晶胞中的位置便发生分化，Au 原子占据晶胞的角顶，Cu 原子占据晶胞面的中心，如图 4.14（a），格子类型变为立方有序结构，空间群变为 *Pm*3*m*。

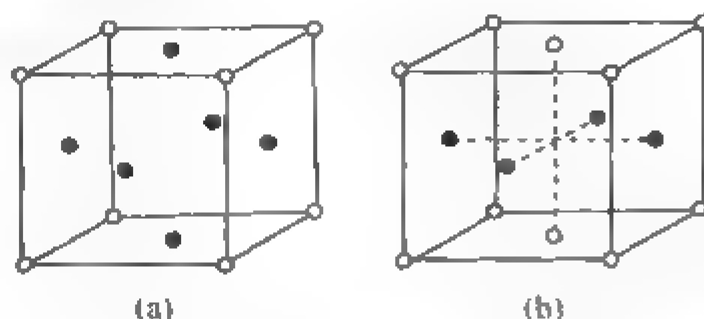


图 4.14　金三铜矿（a）和铜金矿（b）的有序结构

圆圈表示 Au；黑点表示 Cu

铜金矿在高温时亦具无序结构，Au、Cu 原子彼此任意分布于立方面心格子的角顶和面心。但若将其缓慢冷却至 380℃左右，Au、Cu 原子将平行（001）面相间成层地分布，从而形成四方晶胞（$c/a = 0.93$），空间群变为 *P*4/*mmm*，如图 4.14（b）所示。

黄铜矿 $CuFeS_2$ 在 550℃以上具闪锌矿（ZnS）型结构，即阴离子作立方最紧密堆积，阳离子填充 1/2 四面体空隙，此时，铜和铁离子在原来锌离子所占据的位置上彼此任意地分布，空间群 $F\bar{4}3m$，$a_0 = 0.529$nm；但如果它的形成温度在 550℃以下，则处于四面体配位中的铜和铁离子将规律地相间分布，从而破坏了立方对称，形成两个闪锌矿型晶胞沿 *z* 轴重叠而成的四方晶胞，空间群 $I\bar{4}2d$，$a_0 = 0.524$nm，$c_0 = 1.030$nm。

晶体从无序转变为有序，可能使晶胞扩大，对称性也可能发生变化，而相应的晶体的物理性质也可能产生一些变化。在完全有序和无序之间还存在着过渡情况，即部分有序。结构有序的程度称有序度。

有序和无序是对立统一的、可以互相转化的两种状态。在结晶过程中，质点倾向于按照能量最低的结合方式进入某特定的位置，并尽可能地使此种结合方式贯穿整个晶体，形成有序结构。所以，有序结构放热多，能量较低，较稳定。而无序结构，由于各处质点分布不同，能量有高有低，不是最稳定的状态。因此，温度升高，可使晶体从有序向无序转变；而温度缓慢降低，则有利于无序结构的有序化。研究晶体结构的有序和无序，有助于确定晶体的形成温度，对探讨晶体物质的形成条件是很有意义的。

第五章　晶体生长与晶体合成

晶体包括天然生长晶体与人工合成晶体。天然物质中的晶体包括地球上的矿物（约4000种）、月球中的矿物、天体物质、生物体中的晶体、新生环境中的晶体物质。人工合成晶体包括金属材料晶体、无机非金属材料晶体、化学化工晶体、药物食物晶体、配合物晶体、纳米晶体等。

晶体生长理论已有100多年的发展历程，但晶体生长与晶体合成的理论并不完善，在生长与合成过程中还有许多问题尚待解决。

下面着重介绍晶体生长的成核理论、界面状态及稳定性以及晶体生长的几种界面机制，并介绍相图在晶体生长中的应用、远离平衡条件下枝状晶体生长的最新研究成果、晶体生长的常用方法。

1. 晶体生长基本理论

1.1　成核理论

1.1.1　均匀成核

晶体生长是从成核开始的，成核是指生长体系内原子、分子或离子形成有序的核，并长到临界大小的过程。成核是一个相变过程，即在母液相中形成固相小晶芽，若体系中的空间各点出现晶芽的概率是相同的，则在晶核形成的涨落过程中不考虑外来杂质或基底空间的影响，这种过程称均匀成核，否则为非均匀成核。均匀成核是较少发生的，但它的基本原理是理解非均匀成核的理论基础。

均匀成核的基本思想是，当晶核在亚稳相中形成时，可把体系的吉布斯自由能变化看成是由两项组成的，即

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \tag{5.1}$$

式中，ΔG_v 为新相形成时体积自由能的变化，且 $\Delta G_v < 0$；ΔG_s 为新相形成时新相与旧相界面的表面自由能，且 $\Delta G_s > 0$。也就是说，晶体的形成，一方面由于体系从液相转变为内能更小的晶体相而使体系自由能下降，另一方面又由于增加了液－固界面而使体系自由能升高。

设晶核为球形，则式（5.1）可写为

$$\Delta G=(4/3)\ \pi r^3\Delta G_v^0+4\pi r^2\Delta G_s^0 \tag{5.2}$$

式中，ΔG_v^0 与 ΔG_s^0 分别表示单位体积新相形成时的体积自由能下降和单位面积新旧相界面的表面自由能增加。

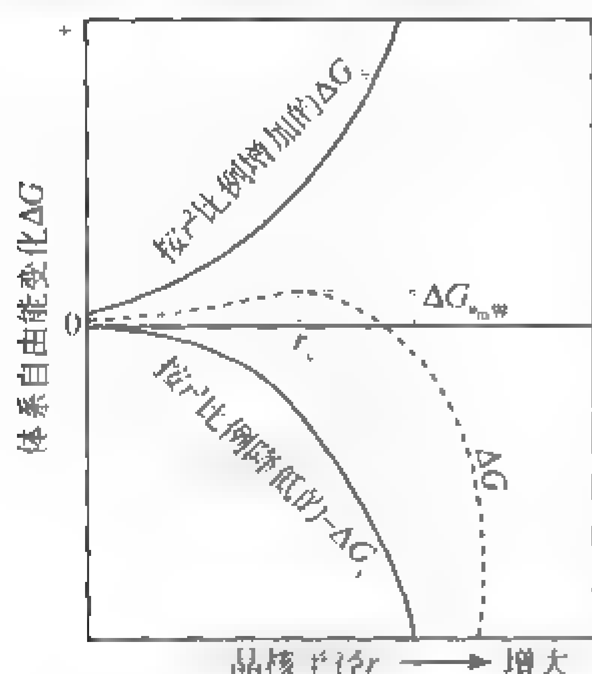


图 5.1　成核过程中晶核半径 r 与体系自由能变化 ΔG 的关系

用式（5.2）作 $\Delta G-r$ 曲线，见图 5.1。图 5.1 中虚线为体系自由能变化 ΔG。由图可见，随着晶核的长大（即 r 的增加），开始的时候体系自由能变化是升高的，这意味着当晶核很小时，界面能 ΔG_s 的升高大于体自由能 ΔG_v 的降低；但是，当晶核半径达到某一值（r_c）时，体系自由能变化开始下降，这意味着当晶核较大时，界面能 ΔG_s 的升高小于体自由能 ΔG_v 的降低。体系自由能变化由升高到降低转变时所对应的晶核半径 r_c 称为临界晶核半径。

只有当 $r>r_c$ 时，ΔG 下降，晶核才能稳定存在，否则不能成核。

影响成核的外因主要是过冷度与过饱和度，成核的相变有滞后现象，就是说当温度降至相变点 T_0，或当浓度刚达到饱和浓度时，并不能看到成核相变，成核总需要一定程度的过冷或过饱和。

这种经典的成核理论有很大的局限性。最大不足之点，是把宏观热力学量（如表面能等）用于微观体系，这只在过饱和度低以及临界晶核半径较大的情况下才有很好的近似，但在高过饱和度及临界晶体仅有几个至几十个原子的情况下，就会产生很大的误差，采用宏观表面能的概念以及把成核的吉布斯自由能（G）变化以体积自由能和表面自由能来处理就不合理了。由于成核过程是发生在大量质点体系中凝聚作用情况下，具有统计的特点，因而越来越多地采用统计力学的方法来研究，同时也需要引进量子力学的方法来处理。其次，均匀成核的经典理论只把晶核形成能表示为体积自由能和表面自由能两项，而忽略了其他方面的作用，例如，所形成的晶芽可以自由地在母相中平动和转动，结果会减少晶芽的形成能等。

1.1.2　非均匀成核

在相界表面上，如在外来质点、容器壁以及原有晶体表面上形成晶核，称为非均匀成核。在非均匀成核体系中，空间各点成核的概率自然也就不同了。在自然界里，雨雪、冰雹等的形成都属于非均匀成核。钢铁工业中的铸锭、机械工业

中的铸件，制盐、制糖工业结晶等也都属于非均匀成核。在单晶生长，特别是薄膜外延生长等方面，一般也都是非均匀成核。

下面讨论基底表面上的成核情况。基底表面上的成核概率比体系中自由空间的成核概率大，基底表面对成核起到了催化作用。在基底表面上成核，常把基底作为平面，并将晶核形状看做球冠状，它的表面与基底表面形成浸润角 θ，如图 5.2 所示。

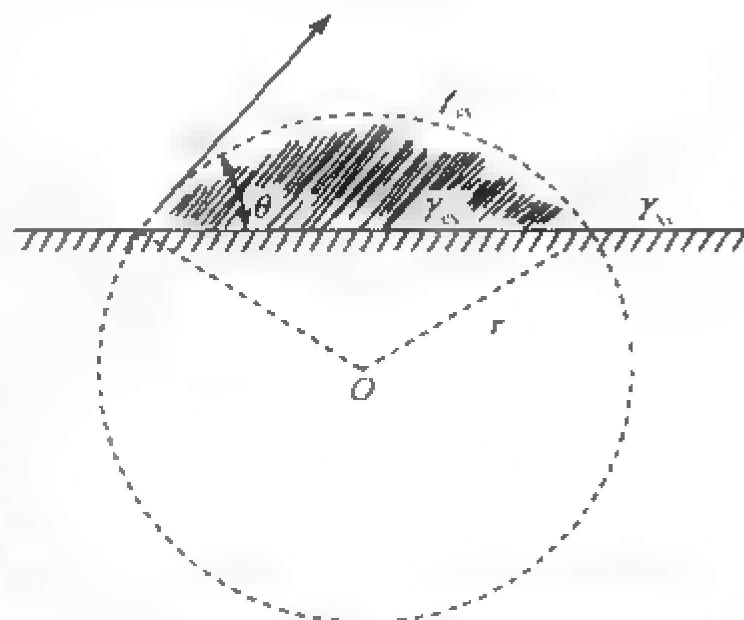


图 5.2 基底表面上球冠状晶核的形成

γ_{cv} 为晶核与流体介质间的比表面能；γ_{cs} 为晶核与基底间的比表面能；γ_{sv} 为基底与流体介质间的比表面能；r 为球冠状晶核的曲率半径

从图 5.2 中可以看出，球冠状晶核的界面能必须满足力学平衡的条件。即

$$\gamma_{cv}\cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{cs}$$

$$\cos\theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{cs})/\gamma_{cv} \tag{5.3}$$

由初等几何学可以求出球冠状晶核体积 V_c、晶核与流体介质的界面面积 A_{cv} 以及晶核与基底的界面面积 A_{cs}：

$$\begin{aligned} V_c &= (\pi r^3/3)(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2 \\ A_{cv} &= 2\pi r^2(1-\cos\theta) \\ A_{cs} &= \pi r^2(1-\cos^2\theta) \end{aligned} \tag{5.4}$$

当球冠状晶核在基底上形成后，体系吉布斯自由能的变化为

$$\Delta G'(r) = (V_c/\Omega)\Delta g_v + (A_{cs}\gamma_{cv} + A_{cs}\gamma_{cs} - A_{sv}\gamma_{sv}) \tag{5.5}$$

式中，Ω 为一个原子或分子所占有的体积；Δg_v 为一个原子或分子发生相变时的自由能变化。

将式 (5.4) 代入式 (5.5)，并根据式 (5.3)，化简后可得到

$$\Delta G'(r) = [(4\pi r^3/3\Omega)\Delta g_v + 4\pi r^2\gamma_{cv}](2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2/4 \tag{5.6}$$

将式 (5.6) 对 r 求微商，并令

$$\partial G'(r)/\partial r = 0$$

则求得球冠状晶核的临界曲率半径

$$r_c = 2\gamma_{cv}\Omega/\Delta g_v \tag{5.7}$$

将式 (5.7) 代入式 (5.6)，则求得形成临界晶核时体系自由能变化：

$$\Delta G'_c(r_c) = (16\pi\Omega^2\gamma_{cv}^3/3\Delta g_v^2)(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2/4 \tag{5.8}$$

或写成

$$\Delta G'_c(r_c) = 16\pi\Omega^2\gamma_{cv}^3/3\Delta g_v^2 f(\theta) \tag{5.9}$$

式中

$$f(\theta) = (1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)/4 = (2-3\cos\theta+\cos^3\theta)/4 \tag{5.10}$$

在相同相变驱动力的条件下，在自由空间所产生的球状晶核和在外来基底平面上所产生的晶核相比，两者的临界晶核半径 r_c 应该是相等的，当球状晶核形成时，该体系的吉布斯自由能变化应为

$$\Delta G_c = 16\pi\Omega^2\gamma_{cv}^3/3\Delta g_v^2 \tag{5.11}$$

由此可得到

$$\Delta G'_c = \Delta G_c f(\theta) \tag{5.12}$$

当 $\theta=180°$ 时，$\cos\theta=-1$，$f(\theta)=1$，$\Delta G'_c=\Delta G_c$，流体介质与基底平面完全不浸润，基底对成核不起任何催化作用。

当 $\theta=0°$ 时，$\cos\theta=1$，$f(\theta)=0$，$\Delta G'_c=0$，介质与基底完全浸润，即在基底平面上形成晶核所需要的形成功，即自由能的变化为零。

当 $0°<\theta<180°$ 时，$-1<\cos\theta<1$，$\Delta G'_c<\Delta G_c$，这意味着在基底平面上形成晶核时所需要的形成功小于在自由空间形成球状晶核所需要的形成功。从这里可以看出，不溶性固体基底平面的存在直接影响晶核的比表面能，从而影响到晶核的形成。

对于非均匀成核，除了现成的固体杂质作为基底来促进成核外，各种外加力场（电场、磁场、辐射场以及超声波等）对晶核形成均有影响作用，但这方面的研究尚不够深入，有待今后作进一步探索。

实际上，在所有物质体系中都会发生非均匀成核，在培育单晶时，为了提高体系的稳定性，常采用过热处理的方法，使溶液或熔体过热，以消除杂质表面的活性，破坏已存在的成核中心，从而消除促使成核的作用。

人工降雨、雾和雹的消除等都是非均匀成核问题。如果物态的变化只能通过均匀成核，那么人工降雨就无法进行。在天空中撒入碘化银（AgI）粉末作为成核中心，就能得到人工降雨的良好效果。在钢铁工业中，当铸铁中加入镁（Mg）时就能促使铸铁中的碳在沉淀时起到成核作用，使碳以球状石墨而不是以片状石墨的形式沉淀出来，结果便形成球墨铸铁，从而改善铸铁的机械性能。在半导体工业中，外延生长中的衬底就起到了成核催化剂的作用。单晶生长使用的坩埚以石墨为材料，这是由于石墨与熔体不相浸润，能使熔体的过冷度保持稳定。在制盐（NaCl）、制糖工业中，利用非均匀成核可提高产品的质量。同样，对于化学工业中的大量结晶问题，利用非均匀成核也可达到降低成本、提高产品质量与纯度的目的。

1.1.3 成核的原子理论

前面已阐明了用唯象的方法来处理成核问题。在流体相的过饱和度或过冷度不太大的情况下，这种处理方法是正确的，所形成的临界晶核至少包含有数十个原子或分子，可认为是“宏观晶核”，并可利用表面自由能这一宏观量来描述。然而，若体系具有很大的过饱和度或过冷度，计算出来的临界晶核尺寸将接近于原子大小，再用宏观量处理的方法显然是不妥当的。在这种情况下，晶核形成的问题应当根据原子的观点来确定，而不能用宏观的方法来处理。

近些年来，一些学者提出了不少晶核形成的原子理论，例如，Walton 理论、Zinsmeister 理论、Logan 理论、Lewis 理论以及广义的成核－生长－聚集理论等。对于小尺寸的聚集体（原子尺寸晶核）提出了一些原子模型。例如，当聚集体中全部原子数目为 N 时，表面原子的不饱和键数取决于聚集体的形状，如基底上的三个原子可以是链状或三角形，但三个原子成链状是不稳定的结构，必须成三角形才是具有两个链的最小稳定聚集体；由四个原子组成的聚集体，只有成四面体形状时，其形成功才是最小的。这样的模型由几个原子组成，以聚集体所具有的键能来代替经典理论中的吉布斯自由能。一个原子能否构成聚集体的一个部分，取决于结合于聚集体的键能能否降低其势能。用稳定的聚集体（原子团）概念来代替经典的临界晶核的概念，这里的临界晶核就是那些加上了一个原子，其生长概率从小于或等于1/2 转化为大于或等于1/2 的聚集体。因此，临界晶核加上一个原子就构成了最小稳定聚集体，用最小稳定聚集体的形成速率作为其成核速率的测量。在小尺寸的聚集体中，元素原子（如金属）既可按照晶体学最紧密堆积的规则排列，也可形成非晶体学的5 次对称的聚集体，五边形的聚集体之所以存在，是因为在这种堆积的前一个配位球中，原子间距对于晶体学堆积的偏离很小，但在这些球中的饱和键数却大于晶体学最紧密堆积的键数。在此聚集体中，随着原子数目的增多，对于具有5 次对称的多面体，不可能充满空间的定律就起了作用，而使这种堆积方式变得不利。

1.2 界面状态及稳定性

形成晶核后，就形成了晶体－介质界面，界面状态将直接影响在界面上发生的晶体生长过程。

1.2.1 界面粗糙度因子 α

1958 年，杰克逊（Jackson K A）提出了一种描述界面结构的晶格模型，这种模型只考虑晶相表层与界面上的两层相互作用，因此也叫双层模型。

假设的条件：①界面层内所包含的全部晶体相与流体原子都位于晶格座位上；②将体系中各原子区分为晶相原子和流体相原子；③晶相原子与流体相原子之间无相互作用；④流体相原子间无相互作用；⑤晶相原子只考虑其与最近邻之间的作用；⑥忽略界面层内原子的偏聚效应（即原子集团的作用）等。

所设想的晶格模型如图 5.3 所示。当晶相与流体相界面的平衡温度为 T_c 时，假定在单原子层中有 N 个可利用的生长位置，根据假设，在这些生长位置上都存在着单原子生长基元。如果在这 N 个生长基元中，有 N'个生长基元属于晶相原子，那么单原子层所含有的晶相原子的分数为 $x = N'/N$，显然，属于流体相的生长基元分数为 $1 - x$，在这种情况下，如果 $x = 50\%$，则界面上晶相原子与流体相原子各占一半，称这样的界面为粗糙面；如果 $x = 0$ 或 100%，则界面上都为晶相原子或都为流体原子，称这样的界面为光滑面。

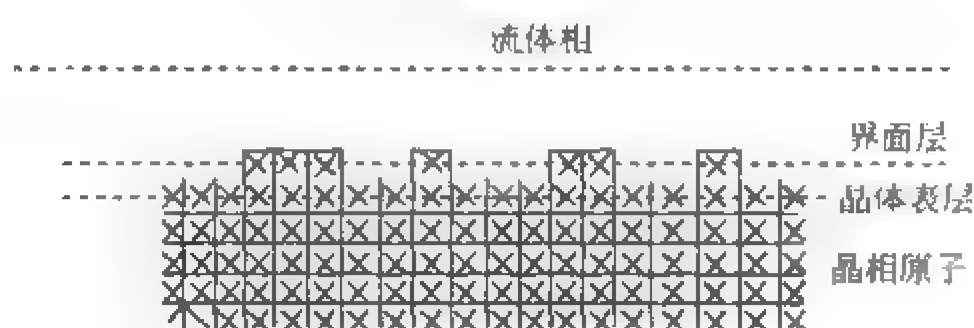


图 5.3 粗糙突变界面模型
⊠代表晶相原子

在单原子界面层中，单位质量的晶相和流体相的内能（E）、体积（V）和熵（S）是不同的，因此，界面层的 N 个原子属于晶相的分数 x 不同，则在界面层中引起的自由能变化 ΔG 也不同。在两相平衡温度 T_c与压力 p 下，由 N'个流体相原子转变为 N'个晶相原子所引起的自由能变化 ΔG 为

$$\Delta G = \Delta E + p\Delta V - T_c\Delta S \tag{5.13}$$

式中，ΔE、ΔV 和 ΔS 分别为界面中流体相原子转变为晶相原子所引起的内能、体积和熵的变化量。

ΔE 来源于键能的改变。N'个原子组成的晶相体积与流体相体积相比，如果流体相为气相，则晶相体积可以忽略不计。同时，气相可近似地视为理想气体，符合 $pV = N'kT$，k 为玻尔兹曼常量。对于熔体结晶，一般来说体积变化很小，例如，金属只收缩 3% ~5%，故 ΔV 可忽略不计。在界面层中，N'个流体相原子转变为 N'个晶相原子，从而产生流体相原子与晶相原子的统计分布，以达到新的平衡状态，使熵增加 ΔS。

假定原子统计分布在界面层的点阵座位上，这样，界面层中的晶相原子和流体相原子的分布状态就与温度无关。采用统计计算，引用布拉格 - 威廉斯

(Bragg-Williams) 近似处理，可得出界面自由能变化 ΔG 与晶相原子分数 x 间的函数关系：

$$\Delta G = NkT_c\ [\alpha x\ (1-x) + x\ln x + (1-x)\ \ln x] \tag{5.14}$$

或者

$$\Delta G/NkT_c = \alpha x\ (1-x) + x\ln x + (1-x)\ \ln x \tag{5.15}$$

其中

$$\alpha = (l_0/kT_c)\ (n_1/v) \tag{5.16}$$

式中，α 称为界面粗糙度因子（或称杰克逊因子）；l_0 为单个原子的结晶相变热；n_1 为界面层中的原子在该层中的近邻数；v 为晶相内一个原子的配位数，或晶体内部一个原子的近邻数。

从式（5.16）可以看出，α 由两个因子的乘积所组成。其中一个因子为 l_0/kT_c，称为相变熵；另一个因子为 n_1/v，称为界面取向因子。如果用键能取代键数，α 也可表示为

$$\alpha = (l_0/kT_c)\ E_{slice}/E_{crystal} \tag{5.17}$$

式中，E_{slice} 表示在界面上一个晶片层的键能；$E_{crystal}$ 表示整个晶体的键能。

实际上，式（5.15）给出了界面自由能变化 ΔG 与晶相原子在界面层的分数 x 以及杰克逊因子 α 三者的关系，对于不同的 α，可绘出 $\Delta G/NkT_c$ 与 x 的函数关系，见图 5.4。

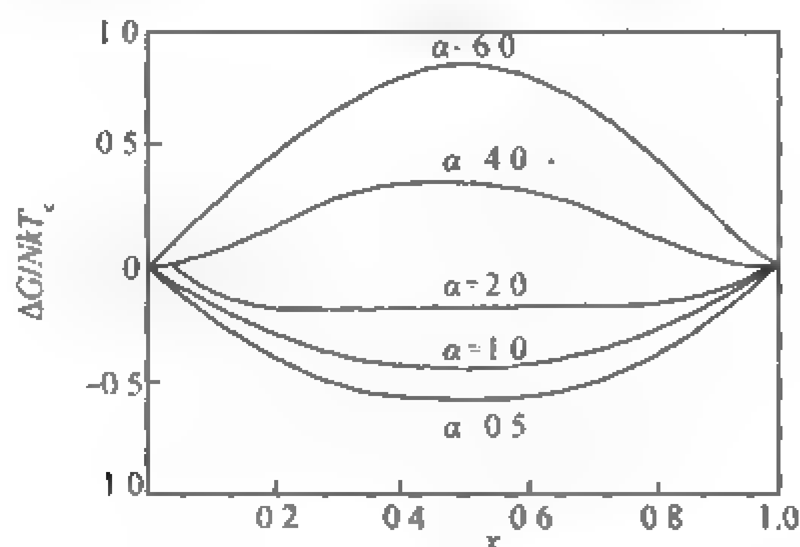


图 5.4　$\Delta G/NkT_c$ 与 x 的函数关系

从图 5.4 中可以看出下面几种情况：

（1）对不同的 α，相对自由能曲线 $\Delta G(x)/NkT_c$ 的形状不同。

（2）对于给定的 α，可从相对自由能曲线上找到自由能变化 ΔG 为最小值时的 x，此 x 值能说明界面的平衡性质，即说明界面是光滑的，还是粗糙的。例如，$\alpha = 1.0$ 的相对自由能曲线，在 $x = 50\%$ 时，ΔG 的绝对值最大，因而粗糙面不是其平衡结构，而只有当 $x = 0\%$ 或 $x = 100\%$ 时，ΔG 的绝对值才为最小值，界面平衡结构是光滑界面。

(3) $\alpha=2.0$ 的曲线可看做分界线，取为临界值 α_c，可用来判断各种结晶界面的平衡性质：

当 $\alpha>\alpha_c$ 时，$x=0$ 或 1，界面是光滑面；

当 $\alpha<\alpha_c$ 时，$x=50\%$，界面是粗糙面。

当 $x\approx0$ 时，意味着在几乎是在平坦光滑的界面上分散着少数晶相原子；当 $x=1$ 时，表明在几乎是平坦光滑的界面上分散着少数流体相原子的凹坑。

上述双层模型只考虑晶体最表层及最邻近的一层介质流体层，因此是有局限性的。实际界面可能是由多层晶体层及流体层组成，因此特姆金（Temkin）于 1966 年提出了多层模型。多层模型考虑 n 层流体中每一层的晶相原子分数，并且引入第 n 层与第 $n+1$ 层的关系。所要解决的主要问题是在热平衡状态下确定界面的扩散度，即界面是锐变的还是弥散的等问题。

1.2.2　生长驱动力 $\Delta G/kT$ 与 α 对界面粗糙度的影响

前已叙及，特姆金提出了多层模型。此外，特姆金另一个较大的贡献是提出了界面粗糙度不仅与 α 有关，还与生长驱动力 $\Delta G/kT$ 有关，这种关系可从图 5.5 中看出。图 5.5 中有两个区域 A 和 B，A 为稳定区，在 A 区的生长驱动力范围内，界面保持光滑。随着生长驱动力增加到 B 区域，界面不稳定，转变为粗糙界面。当 $\alpha<1.2$ 时，不管 $\Delta G/kT$ 如何变化，界面总是粗糙的；当 $\alpha>1.2$ 时，界面可随 $\Delta G/kT$ 的增大由平滑变粗糙。而当 α 大到一定程度（通常认为 $\alpha>4$）时，尽管 $\Delta G/kT$ 很大，界面也能保持光滑。

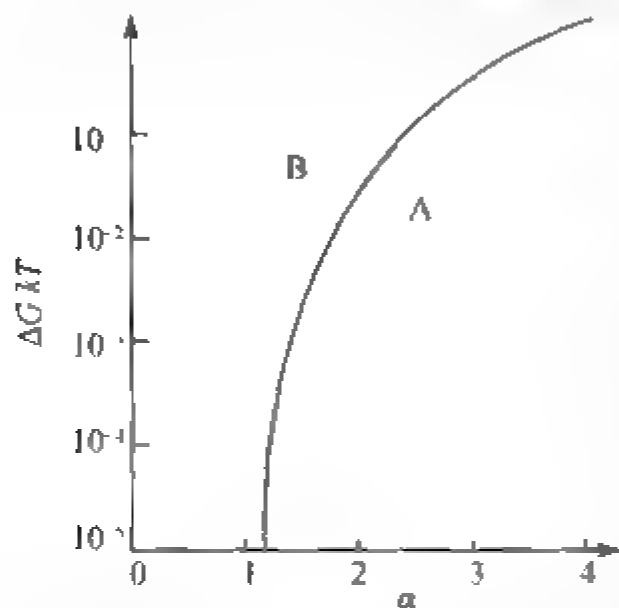


图 5.5　生长驱动力 $\Delta G/kT$ 与 α 对界面粗糙度的影响

在处理实际问题时，$\Delta G/kT$ 就相当于生长实验条件中的过饱和度或过冷度。

日本学者砂川一郎也提出了类似的关系，见图 5.6，即晶体生长机制和界面粗糙度与生长速率（R）及化学势差（$\Delta\mu/kT$）有关，而 $\Delta\mu/kT$ 相当于生长驱动力 $\Delta G/kT$ 或过饱和度 σ。由图 5.6 可见，当 $\sigma<\sigma^*$ 时，界面是光滑的，生长机制为螺位错生长；当 $\sigma^*<\sigma<\sigma^{**}$ 时，界面还是光滑的，但生长机制为二维成核生长，并有可能形成骸晶；当 $\sigma>\sigma^{**}$ 时，界面变粗糙，生长机制为快速连续线性生长，形成的晶体往往是骸晶、枝晶。

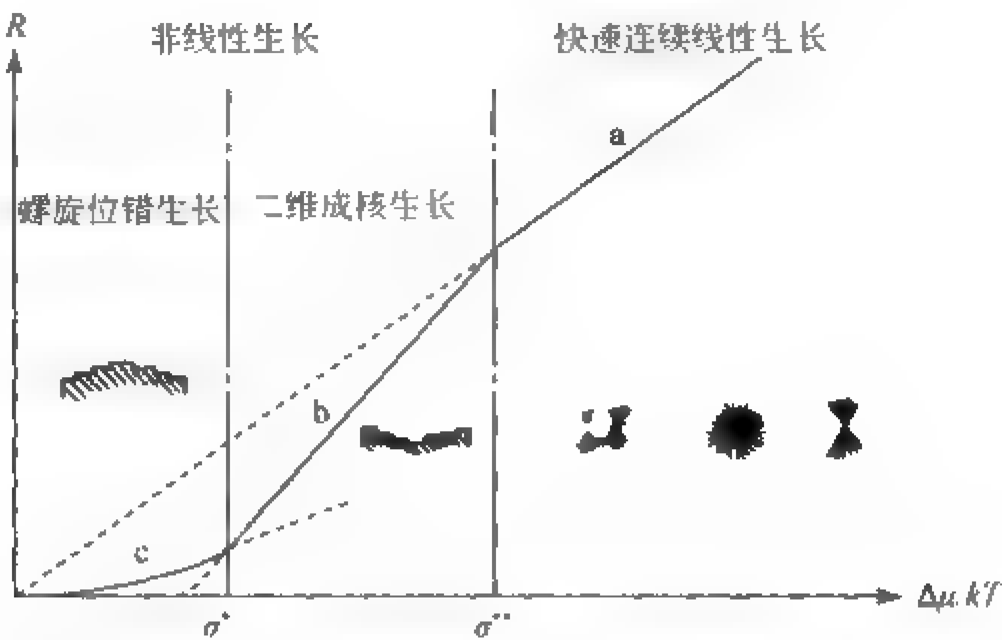


图5.6 生长速率 R、化学势差 $\Delta\mu/kT$ 与界面粗糙度及生长机制的关系

1.2.3 界面稳定性

前面已经叙及，界面粗糙度越大，生长速率就越大，越易形成枝晶；界面粗糙度越小，生长速率就越小，形成的是光滑的晶面。形成枝晶意味着界面不平衡，不稳定。这一小节将讨论界面的稳定性及界面失稳与枝晶的形成机理。

界面的稳定性主要与温度梯度和浓度梯度两个因素有关。

1）温度梯度

设一正在液体中生长的晶面，在结晶界面处的温度应等于固－液相变点温度 T_m，而远离界面的液体，温度应高于 T_m，这时，在界面前沿液体的温度分布呈图5.7（a）所示的情况，叫正温度梯度；相反，在某些特殊情况下，当晶体生长时，在界面上形成的结晶相变热在液体中逸散，造成界面前沿液体的温度分布呈图5.7（b）所示的情况，叫负温度梯度。

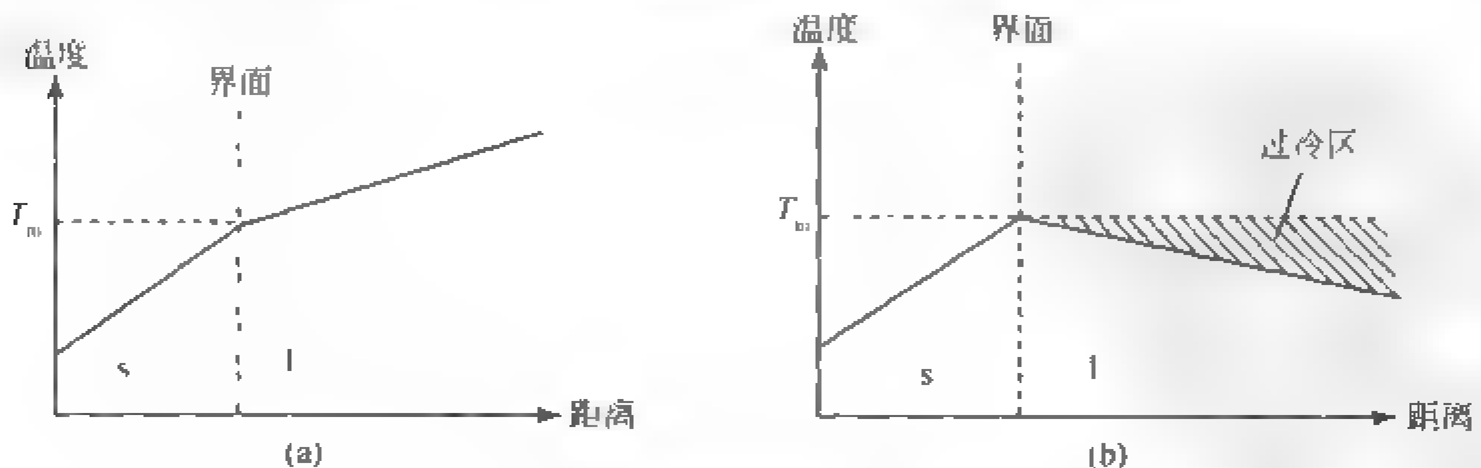


图5.7 固－液界面前沿液体的温度分布

（a）正温度梯度；（b）负温度梯度

在正温度梯度下，生长界面保持为平滑面，因为一旦偶然发生局部凸出生长，则进入了高于 T_m 的高温区而被溶化了，所以偶然的涨落、微扰形成的凸出部分是不稳定的，生长界面能始终保持平滑、平衡的状态。

负温度梯度的情况不同，界面上一旦形成了凸出部分，这一凸出部分就进入低于 T_m 的低温区，加快凸出部分的生长，结果导致胞状组织或枝晶的形成，并且由于微扰形成的凸出部分进入过冷区，会在主干枝的界面上形成次一级分枝，见图 5.8。

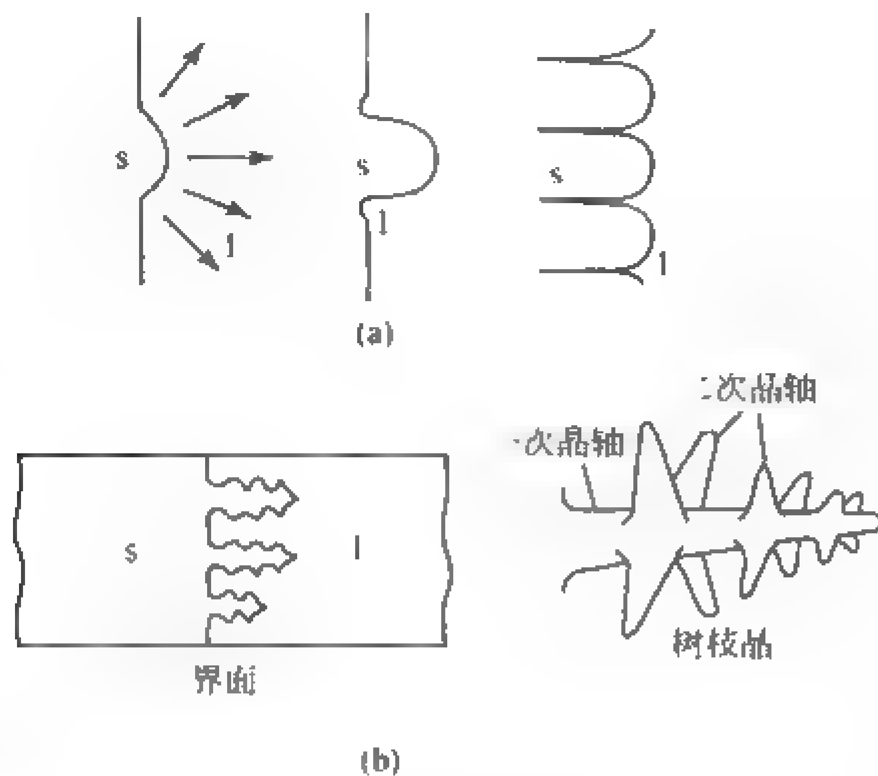


图 5.8 胞状组织（a）和枝晶（b）示意图

因此，负温度梯度下的界面状态是不稳定的。但通常负温度梯度的情况比较少见，许多情况下，枝晶的形成是由于杂质元素的存在及其引起的与界面前沿液体浓度梯度有关的成分过冷。

2）浓度梯度

当晶体生长体系为多组分体系，或生长体系含有杂质元素时，晶体生长会产生分凝效应，即某元素在晶体与液体中的浓度不等。设在晶体中的浓度 c_s 小于在液体中的浓度 c_l，随着晶面生长前移，该元素在界面前沿的浓度将提高，形成界面前沿液体中的浓度梯度，见图 5.9。该元素浓度的提高会改变凝固点温度，一般会使凝固点下降。这时，界面前沿液体中有两个温度分布，见图 5.10，T 为液相线的温度分布，即靠近界面液相线温度（即凝固点）下降，T_l 是实际温度分布，即为上述的正温度梯度。在界面前沿有一个区域，实际温度 T_l 小于液相线温度 T_l，造成界面前出现过冷现象，这种由成分分布变化而引起的过冷现象叫成分过冷或组分过冷。同样，组分过冷现象也会使界面上偶然的凸出部分快速

生长而形成枝晶，当组分过冷较小时，则会形成胞状组织。但如果正温度梯度非常大，如图 5.10 中的 T_2，则不会产生组分过冷现象。

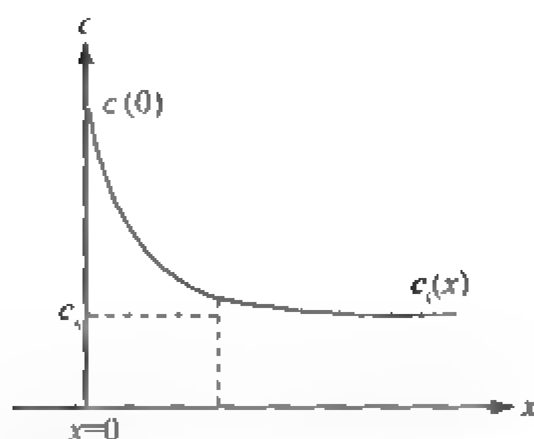


图 5.9　某元素在界面前沿的浓度分布

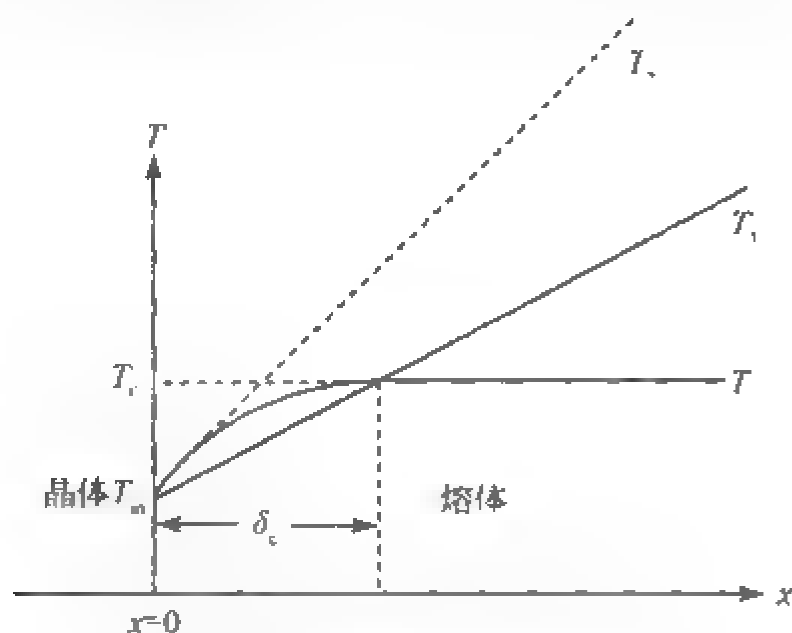


图 5.10　界面前沿各种温度分布

1.3　晶体生长的界面机制

晶体生长最重要的过程是界面过程，涉及生长基元如何从母液相传输到生长界面，以及如何在界面上定位成为晶体的一部分。几十年来，人们提出了许多不同的生长机制或模型来探讨这一过程。本小节将简要介绍界面的生长机制或模型。在前面讨论成核和界面状态时，主要是从宏观的热力学方面讨论的，而晶体生长的界面机制主要是从界面微观结构的动力学方面进行讨论。

1.3.1　完整光滑界面生长机制

完整光滑界面生长机制也叫成核生长理论模型，或科塞尔－斯特兰斯基（Kossel-Stranski）理论模型，该模型于 1927 年由科塞尔首先提出，后经斯特兰斯基加以发展。这一模型要讨论的关键问题是在一个尚未生长完全的界面上找出最佳生长位置。图 5.11 表示了一个简单立方晶体模型的一光滑界面上的各种位置，各位置上成键数目不同，新原子就位后的稳定程度不同。成核数目越多（如图 5.11 中的 k 位），新原子就位后越稳定，这种位置就是最佳生长的位置。当这一界面上的所有最佳生长位置都生长完全后，如果晶体还要继续生长，就必须在这一光滑界面上形成一个二维核，由此来提供最佳生长位置。形成二维核需要较大的过饱和度，但许多晶体在过饱和度很低的条件下也能生长，为了解决这一理论模型与实验的差异，弗兰克（Frank）于 1949 年提出了螺型位错生长机制。

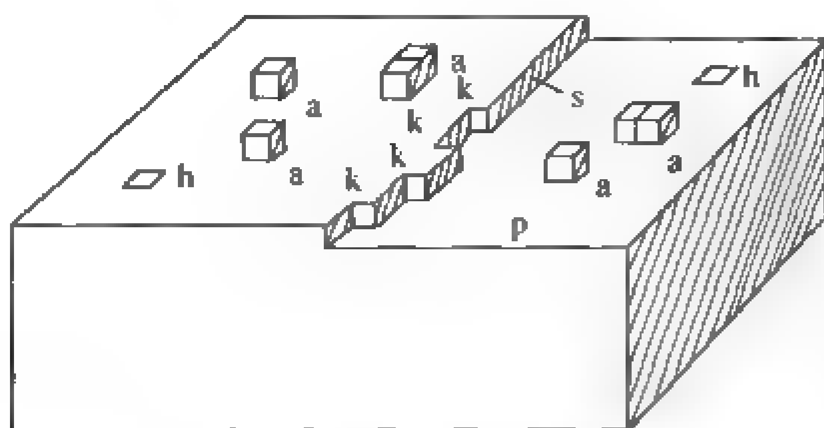


图 5.11　光滑界面上的不同位置

p. 平坦面；s. 台阶；k. 曲折面；a. 吸附分子；h. 凹陷

1.3.2　非完整光滑界面生长机制

非完整光滑界面生长机制也叫螺型位错生长机制，或 BCF 理论模型。该模型在 1949 年由弗兰克首先提出，后由弗兰克等（Buston，Cabresa，Frank）进一步发展并提出一系列与此相关的动力学规律，总称 BCF 理论模型。该模型认为，晶面上存在的螺型位错露头点可以作为晶体生长的台阶源（图 5.12），或者可以对光滑界面的生长起催化作用，这种台阶源永不消失，因此不需要形成二维核，这样便成功地解释了晶体在很低过饱和度下仍能生长，且生长出来的晶体的质量和光滑界面几乎没有什么区别这一实验现象。

螺型位错形成的台阶源（图 5.12）可围绕螺型位错线形成螺旋状阶梯层层上升，见图 5.13，按 1，2，3，4，5 的顺序依次生长，1 高于 2，2 高于 3，最后形成一螺旋线的锥形，如图 5.13（d）所示。由于螺型位错的存在，晶面生长速率大大加快。在许多实际晶体中，利用电子显微镜、相衬显微镜等，都能很容易地观察到中间有螺型位错露头点的生长丘。有时整个晶面为一个生长丘所覆盖。理论和实验都证实了这一理论是正确的，是非常成功的一个晶体生长模型，许多实际晶体的生长可以用这一机制来解释。

1.3.3　其他位错生长机制

虽然弗兰克提出螺型位错理论时曾经指出，能够提供永不消失台阶源的位错不一定是螺型位错。但是长期以来，人们提到位错理论时，总是提出螺型位错而不曾考虑其他位错的作用。近来的研究表明，刃型位错和层错都可为晶体生长提供永不消失的台阶源。

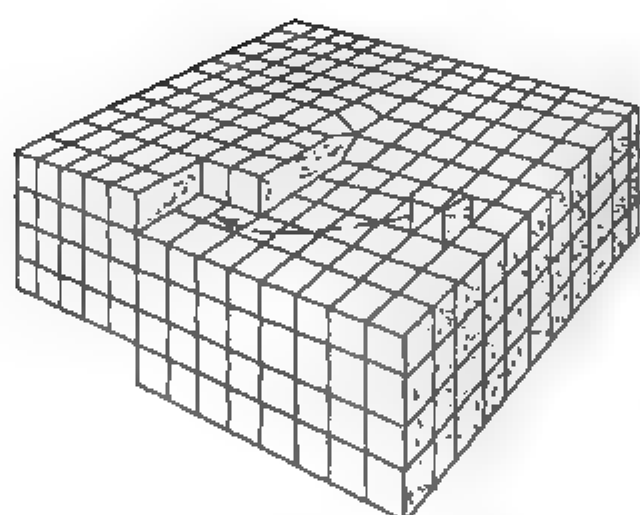


图 5.12　螺型位错在晶面上形成台阶源

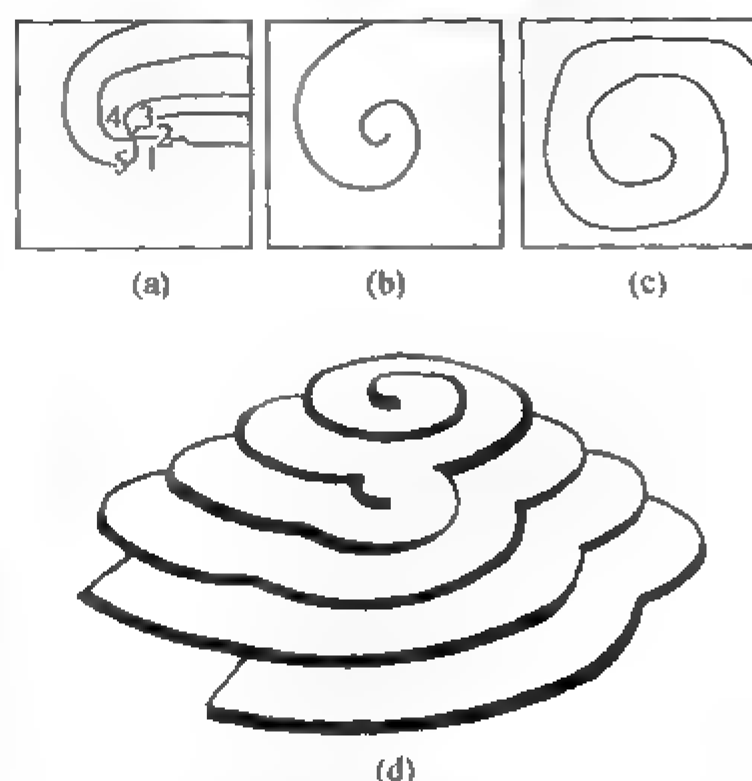


图 5.13　螺型位错生长示意图
(a)－(c) 螺旋迁移阶段；(d) 生长的螺旋台阶

1) 刃型位错

鲍塞尔等在采用微分干涉相衬显微镜观察低饱和度下生长的 GaAs 密排面的过程中，发现在 GaAs 非常平坦的（100）外延层上存在单原子层台阶，通过 X 射线形貌图及显微镜照片的对照判定，生长锥和位错露头点有一一对应的关系。经过对不同晶面的仔细观察和研究，得出结论：任何终止于晶体表面的位错，不论其类型和特点如何，都可以作为台阶源，仅仅是其作为台阶源的活性有所不同而已。其后，他们又以透射电镜证明其中与一个生长锥相关的位错并不具有螺型位错分量，从而在实验上证明了刃型位错也可以为晶体生长提供一个永不消失的台阶源。

但是，在解释刃型位错也可提供台阶源这一事实时，他们并不承认刃型位错与螺型位错一样，可以提供一个几何的台阶源，他们只是认为由于刃型位错的存在，晶面上在位错露头点附近总有个位置，在此位置上成核要比在其他非应变状态的均匀区域成核更为有利。鲍塞尔等进一步认为，传统的所谓“螺型”位错或“刃型”位错的划分易起误导作用。他们认为，由于位错类型及台阶类型的定义都是相对的，在这里位错线的方向已经毫无意义。他们甚至提出采用“纵向”或“横向”台阶源来解释这一实验事实。

由此看来，尽管从实验上已经发现了刃型位错可以作为台阶源，但对其如何具体地为晶体生长提供永不消失的几何台阶的问题并未从理论上解决，反而引起了许多争论以及观念上的混淆。

闵乃本及其合作者推广了晶体生长的位错机制，并设计了相应的模型，很好

地解决了这一问题。他们认为，在实际晶体中，位错的应力场使晶面扭曲，使某些原来相互平行、互不连通的原子面转变成一个螺蜷面或是多重螺蜷面，从而在某些表面出现永不消失的台阶。若表面与位错线相交，且该表面不处于以位错的伯格斯矢量为轴的晶带中，则位错在该表面的露头处将存在永不消失的台阶，而不管位错线的取向如何，也不论是螺型位错、刃型位错还是混合型位错。

螺型位错作为永不消失的台阶源的问题早已解决。混合型位错具有螺型位错分量也不存在问题。为了说明这一性质与位错线取向无关，重要的是解决纯刃型位错产生永不消失的台阶问题。

我们知道，可以将刃型位错的形成看做将某一个完整晶体的一部分切开并插入一个原子层，故可以设想将一立方晶体沿平行于（010）面的 *ABCD* 面切开，加外力使切割面两岸沿［010］方向相对位移，位移量为一个晶格常数单位，即 $b=a$［010］；然后，用相同的物质原子面 *ABCD* 来填满切割面两岸由位移形成的空隙，并除去外力。这样，我们就人为地在一个理想晶体中引入了一个位错，其位置就在所填充物质“半”原子面的边缘处，沿 *AB*，其伯格斯矢量为 $b=a$［010］，而其位错线则平行于［100］，根据位错的定义，这是一个纯刃型位错。将晶体割面两岸沿［010］方向相对位移一个晶格单位时，在（010）会产生相应的原子位移（图 5.14）。

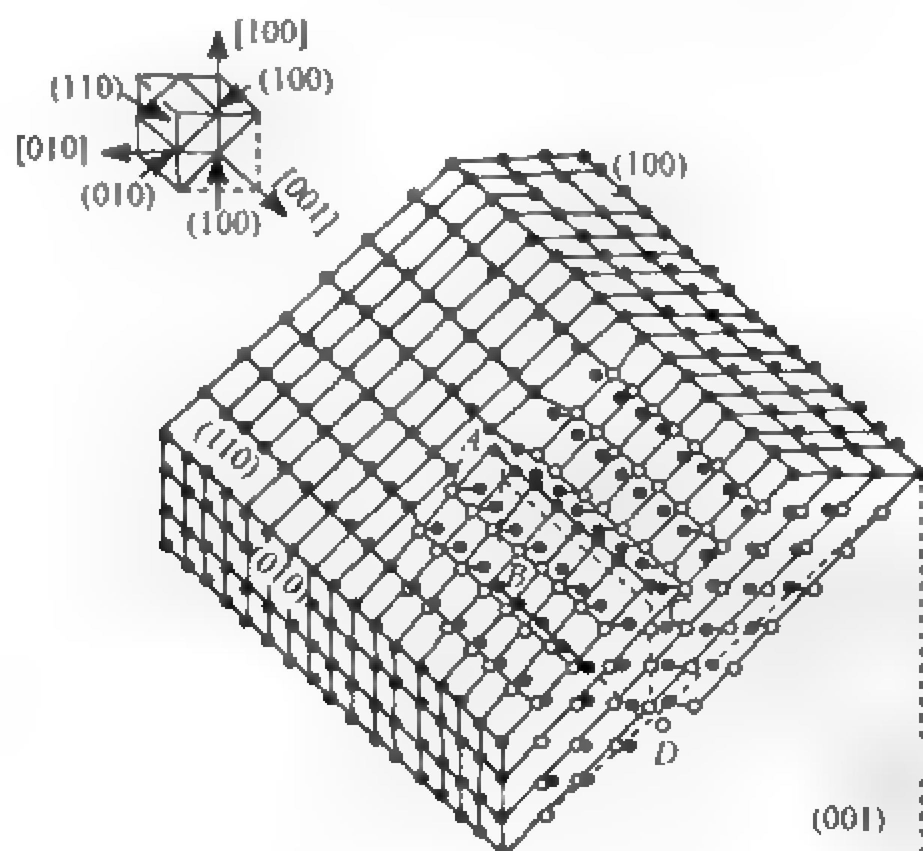


图 5.14　引入刃型位错在（110）面产生的台阶

从（110）面来看，左边的原子相对于（110）面向上位移，右边的原子相对于（110）面向下位移，而且位移相对于（110）面的法向分量又刚好与

(110) 面的面间距离相等，因而任一 (110) 面在晶体中的切割面处正好与另一层相接。这样通过人为地在晶体中引人刃型位错，形象地说明了可以将一个与此相关的、原来是互相平行、互不连通的 (110) 点阵面转变为一个螺蜷面。这个螺蜷面在 (110) 面上的露头处即为一个永不消失的台阶源。于是，该晶体 (110) 面的生长过程也就是该台阶绕位错在 (110) 面上露头点旋转的过程。这样，二维成核所需的二维成核势垒则完全消除，和螺型位错一样，刃型位错所形成的台阶源同样使这一晶体面的生长成为一个连续过程。

2) 层错

层错是一种面缺陷。在紧密堆积结构中，正常堆积的次序发生破坏的区域称为层错。从形式上来看，晶体结构都可以看成是由一层层原子面按一定方式堆积而成的。密集面内的原子间键合较强，相邻密集面间原子的键合一般较弱，故可以把晶体想象成是由一层层原子密集面堆积而成的。在简单立方晶体结构中，(100) 面是其密集面；在面心立方晶体结构中 (111) 面是其密集面；而在体心立方晶体结构中，(110) 面是其密集面。

闵乃本及其合作者详细地考察了在面心立方晶体结构中的 (111) 生长面，有层错面分别为 (1$\bar{1}$1)、($\bar{1}$11)、(11$\bar{1}$) 三组层错与之相交，其交角为 70.53°。由于在产生层错过程中原子的位移距离不同，每一层错面可能有三组层错矢量，而层错面和生长面 (111) 相交时，由于具有不同的层错矢量，故在生长面上可能有不同高度的台阶产生。每一层错面的三组层错矢量在生长面上产生的台阶高度计算结果表明，不论何种情况，产生的台阶有两种类型：台阶高度分别等于 (111) 面间距的 1/3 和 2/3。由于这类台阶的高度小于面间距，被称为亚台阶。高度等于面间距的台阶则称为全台阶。而层错所形成的两类亚台阶都可以成为晶体生长中永不消失的台阶源。图 5.15 形象地说明了这一问题。

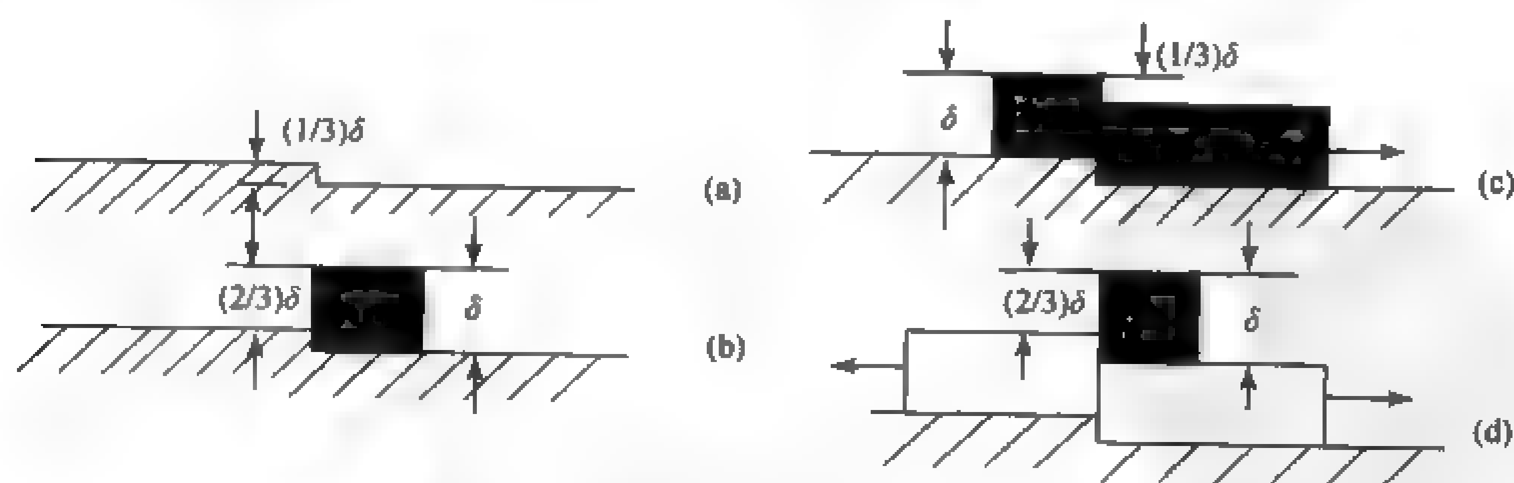


图 5.15　层错机制中台阶的产生过程

图 5.15 (a) 为由层错产生的高度为 (111) 面间距 1/3 的一个亚台阶。由于此处二维成核能量低于完整的 (111) 面，在附近没有其他更为优势的成核位

置时，高度为（111）面间距的二维核自然会优先沿此亚台阶形成，这就是图5.15（b）所示的情况，在这种情况下，原来的1/3高度台阶的右侧由于一个二维核的加入，就成了个台阶高度为（111）面间距的全台阶，而在这个全台阶的左边，即原来层错所形成的（1/3）δ台阶又出现了一个高度为（2/3）δ的亚台阶。这样，全台阶可以作为一个生长源而延伸，而（2/3）δ的台阶仍可吸收二维核而又在核处形成一个全台阶和一个（1/3）δ台阶，这就是图5.15（c）所表示的结果。这样，不但有了两个全台阶，而且仍然保留着一个（1/3）δ台阶，这个（1/3）δ台阶可以重复图5.15（a）的过程，即图5.15（d）。由这一循环可以看出，这一过程可以无限重复。很显然，层错的露头处在生长面上也可以成为一个永不消失的台阶源。

1.3.4 孪晶凹角机制

孪晶往往能够提供凹角，而凹角最容易生长。下面以金刚石孪晶生长为例说明。金刚石结构晶体的（111）面为光滑面，故这类晶体的自然外形是由八个（111）面构成的八面体。由于（111）为光滑面，需二维成核机制生长，生长速率低，晶体难以长大。但在天然金刚石中，有一些尺寸较大的片状晶体，仍由（111）面组成，但每片晶体中至少存在一个孪晶面。图5.16所示为具有一孪晶面的金刚石晶体。从图5.16（a）看，晶体仍由（111）面构成，在孪晶露头处存在三个凸角和三个凹角。凸角对生长无贡献，凹角处成为快速生长方向，晶体很快长成片状晶体［图5.16（b）］。

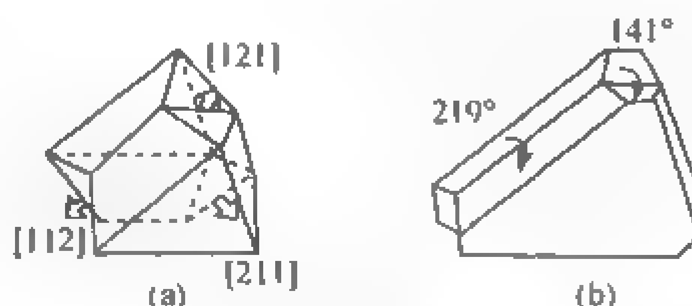


图5.16 金刚石的孪晶和凹角生长

1.3.5 负离子配位多面体生长基元理论模型

在前面述及的晶体生长机制中，考虑晶体生长界面过程时，将晶体生长简化为离子晶体中的简单生长过程，并且把生长基元或是看成质点，或是看成圆球，有时也将其假设为一个六面体。但是，实际的晶体生长是一个特定的化学物理过程。在晶体生长系统中，生长基元不但要遵循其以物理过程为基础的界面过程，如吸附、输运等动力学规律，也要服从以化学过程为基础的基元的生成、基元的界面过程以及基元的聚集、分解、生长等规律。因而，除了研究晶体生长中的界

面结构外，对生长体系中生长基元的存在及其可能结构的研究，对不同生长基元在生长过程中的行为及其对晶体习性及形貌等方面影响的探索，也有助于进一步阐明和丰富晶体生长基本过程。

仲维卓及其合作者对于配位型晶体的形貌及其生长基元之间的关系做了大量观察和分析，从中总结提出负离子配位多面体结构基元与晶体形貌之间关系的一般规律。为了阐明晶体生长过程，除了研究过程赖以发生的场所——晶体生长界面的结构外，还要注意晶体生长的主体，即介质中生长基元的存在及其结构，研究生长基元生长中在晶体各个晶面上叠合的难易程度，并且研究这种基元及其叠合对于晶体最后生长形态（即长成的外形）的影响及其规律。

仲维卓及其合作者根据他们的观察结果认为：在一些重要的配位型复杂晶体的生长过程中，构成晶体生长的基本单元往往不是简单的分子、离子，而是一些负离子配位多面体。在生长介质中，配位多面体结构基元结晶方位直接与生长晶体的形貌有关，介质中饱和度不同，造成负离子配位体中生长基元的维数不同。一般而言，负离子多面体顶角相对的面族，晶面显露面积小，显露概率小，往往容易消失；与负离子配位多面体面相对的面族则显露面积大，在许多情况下均顽强显露；而负离子配位多面体棱所对向的面族，显露的概率及面积均介于上述两者之间。这就是说，在配位型晶体中，负离子配位体具有生长基元特征。

下面以锡石在不同条件下的生长行为为例说明该理论模型的应用。锡石在不同成矿温度下的结晶形貌明显不同。当温度较高时，晶体的结晶形貌只显露四方锥（111）面族，随着温度的下降，另一族四方双锥（101）和两族四方柱（100）、（110）开始显露。温度继续降低，最后只保留了四方双锥（111）和四方柱（110）面族，见图 5.17。可从生长基元的结构和维度以及往各族晶面上叠合的难易程度进行分析。

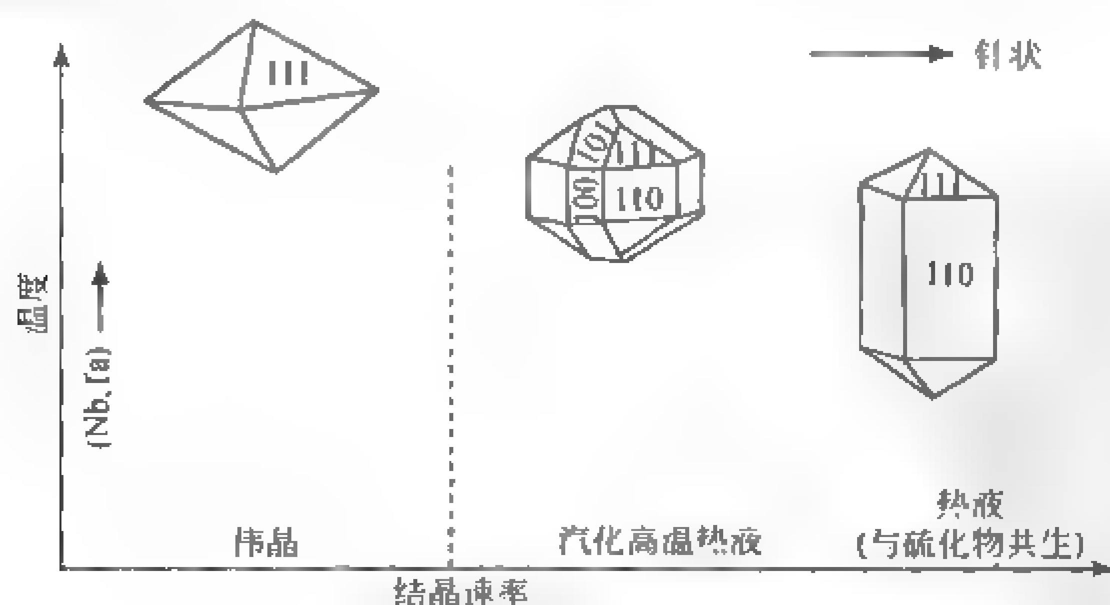


图 5.17 锡石的结晶形貌与形成温度的关系

在不同温度条件下，由于溶液过饱和度不同，生长基元维度不同，往各族晶面上叠合的速率也发生了变化。为了说明这个问题，首先从晶体结构入手，锡石主要结构基元为 Sn-O_6 八面体，从 Sn-O_6 八面体在各个面族上的结晶方位来剖析这个问题比较清楚，在柱面（100）上，Sn-O_6 八面体的一个顶角和一个棱正对着该面族（棱和顶角各占 1/2），见图 5.18。三联分子往（100）面上叠合时有五个点与该面相连接（a—f—b—c—e），四联分子往该面上叠合时可以有六个点相连接（a—b—c—d—e—f），单个 Sn-O_6 八面体生长基元可与 a，f 两个顶点相连，也有可能与 d 或 b 点相连（图 5.19）。值得注意的是，当一个 Sn-O_6 八面体与 d 或 b 点相连接时，其顶点正对着界面，两侧的四个自由端可与邻近的四个八面体同时连接，它相当于八面体 f 与左右两侧 Sn-O_6 八面体相连接的情况。由于该面族 Sn-O_6 八面体的显露是以棱或顶角两个行列前后交替出现的，所以单个 Sn-O_6 八面体在该面上叠合也是比较容易的。在生长基元维度较小时，该面也应该有较快的生长速率，所以（100）面在低过饱和度时不易显露。

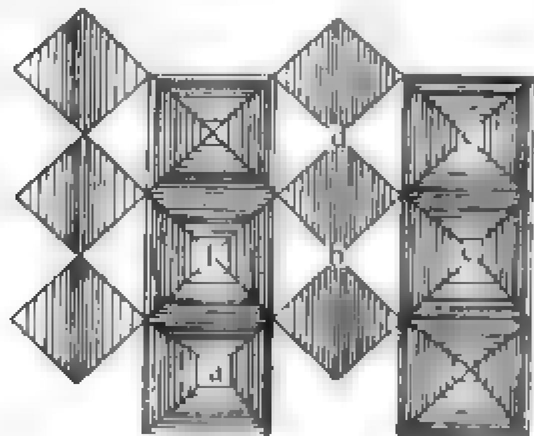


图 5.18　锡石（100）面 Sn-O_6 八面体的联结与分布

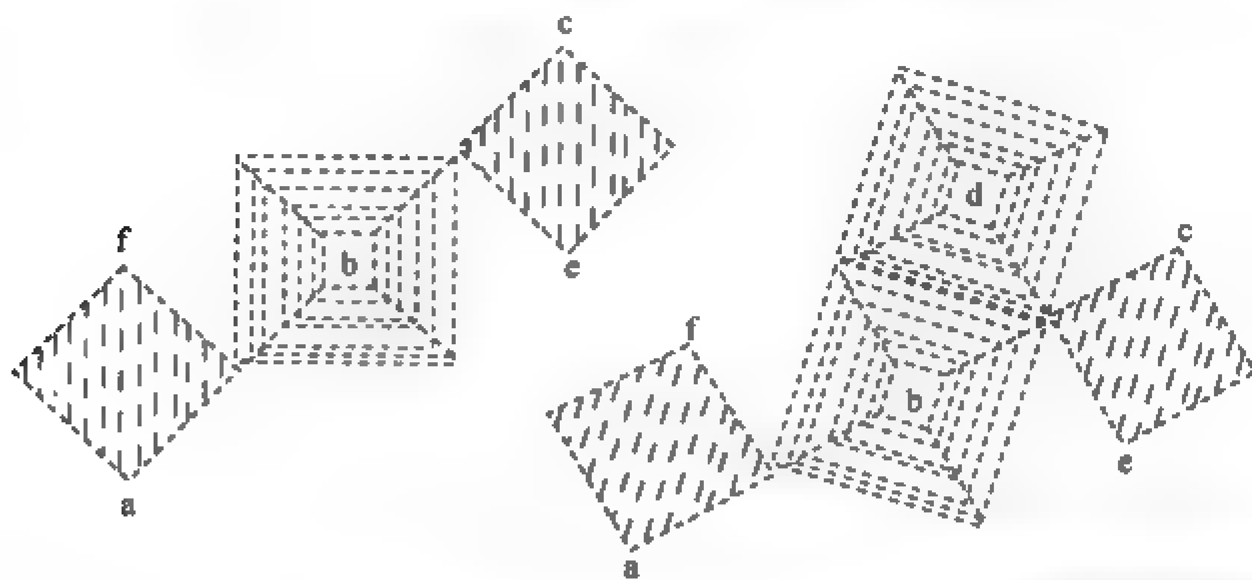


图 5.19　Sn-O_6 八面体三联、四联分子往（100）面上的叠合

Sn-O_6 八面体在（110）面上显露情况见图 5.20。从图中可以看出，Sn-O_6 八面体在该面族的方位是偏斜的，八面体的一个面正对着该族晶面，从晶体中负离子配位多面体的结晶方位与晶面显露的规律来看，该面族的生长速率最慢。

从图 5.20 中可以看出，在该面族内 Sn-O_6 八面体排列可分为前后两个层次，单一的 Sn-O_6 八面体与一个层相连接，可有 a、b、c 自由端中的一个或两个。显然，与（100）面族相比概率要低，只有当相邻的两层 Sn-O_6 八面体同时排列成

行后，$Sn-O_6$ 八面体生长基元才有可能在两个行列上同时相连，但也只能有三个点相连（e，b，d），显然比在（100）面族的连接要困难些，故生长速率慢。所以，（110）面在低过饱和度时易显露。在高饱和溶液中生长时，基元的维度较大，大维度的生长基元可以在两个层次上同时相连接。从图中可以看出，以 $Sn-O_6$ 八面体五联分子为例，a—b—c—d—e 可同时在（110）面上与 a—b—c—d—e 相连接，故叠合速率快。因此，当生长基元维度较大时，往（100）和（110）面的叠合都比较容易，即当过饱和度较大时，（100）和（110）都不易显露。因此，在自然界成矿温度较高的情况下，溶液过饱和度大，生长基元维度高，所以（100）和（110）两个面族同时消失，晶体呈现锥形。随温度下降，生长基元维度降低，（100）和（110）面族同时显露，但生长速率有些差异。当温度继续降低时，溶液过饱和度降低，生长基元维度也相应降低，（100）和（110）面族生长速率差异增大，（100）面族消失而（110）面族则顽强显露。

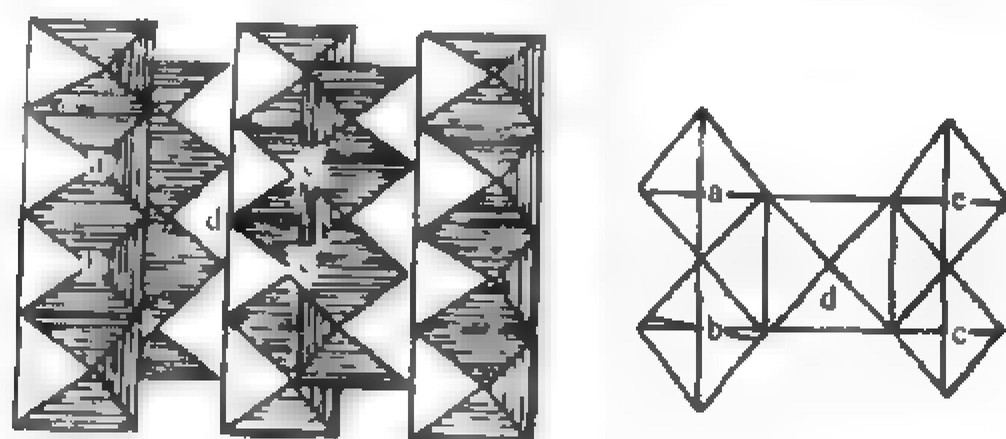


图 5.20　$Sn-O_6$ 八面体五联分子在（110）面上的叠合

此外，负离子配位多面体生长基元理论模型可对极性晶体的生长形貌进行解释。对于极性晶体，极轴两端的形貌特点大不一样，用传统的周期性键链（periodic bond chain，PBC）理论是无法解释的，因为垂直极轴两端的面网是相互平行的，面网结构及 PBC 数目与分布都相同，发育的形貌特点也应该相同。那么，负离子配位多面体生长基元理论模型可很好地对其进行解释，下面以闪锌矿为例说明。

闪锌矿（ZnS）为等轴晶系，面心立方结构，对称型 $3L^44L^36P$，Zn 原子配位于立方面心上。S 原子被四个 Zn 所包围，配位数为 4，构成 $S-Zn_4$ 四面体结构，见图 5.21（a）、（b）。单位晶胞是由四个 $S-Zn_4$ 四面体构成，其三次对称轴与晶体的三次对称是一致的。

同样，Zn 周围有四个 S 配位 $Zn-S_4$ 四面体，其方位是倒转的，但两种四面体的三次对称轴与晶体的极轴 L^3 都是平行的。Zn 和 S 原子在闪锌矿晶体各族晶面上的分布是不同的，在［100］和［010］方向上呈对称分布，但在［111］极轴

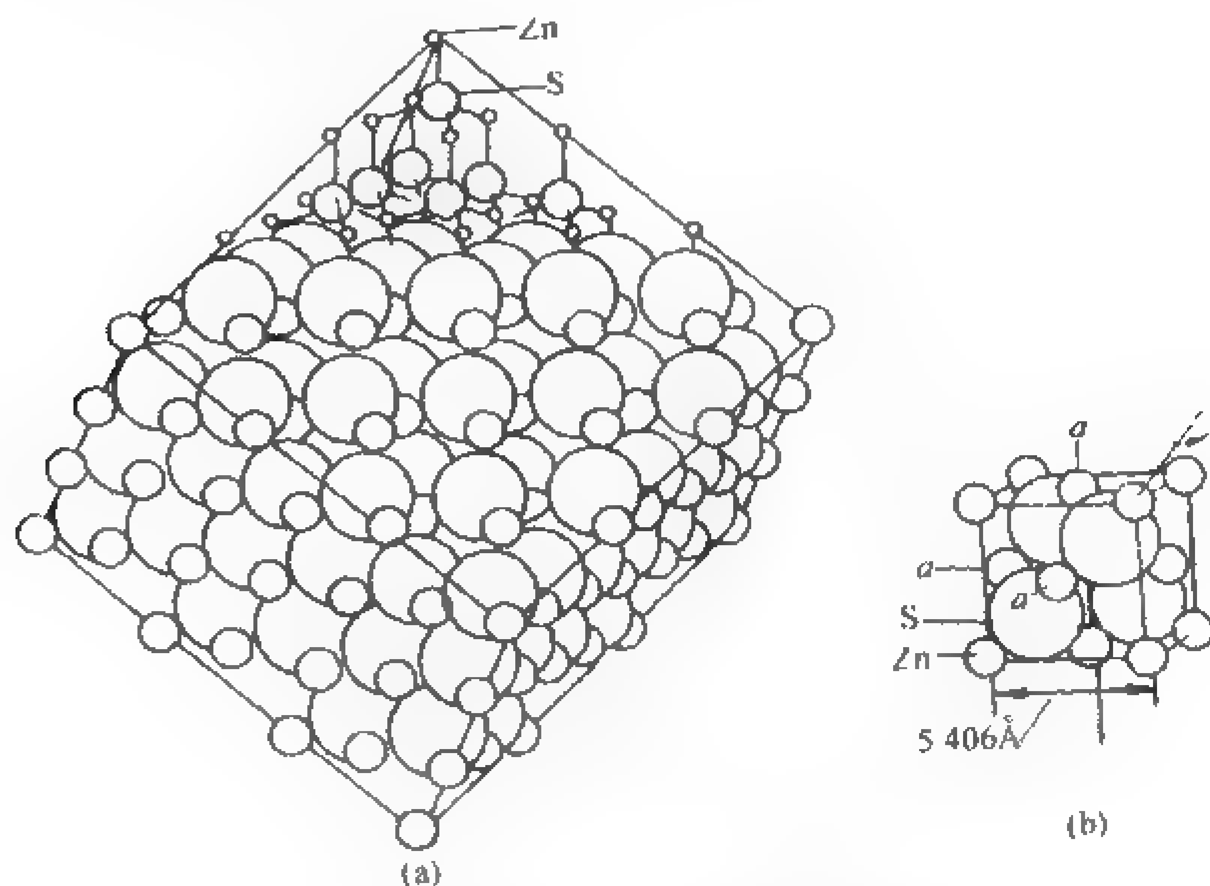


图 5.21　闪锌矿的晶体结构示意图
(a) Zn 和 S 原子堆积结构；(b) 晶胞 S-Zn 四面体

方向上则呈不对称分布，见图 5.22。

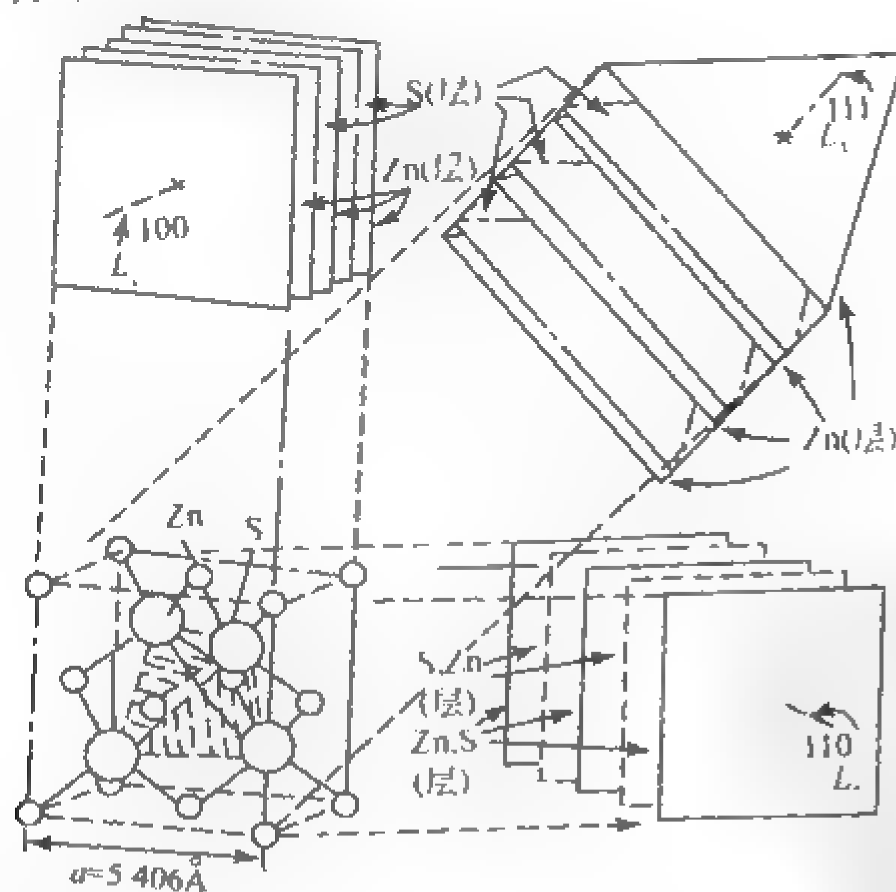
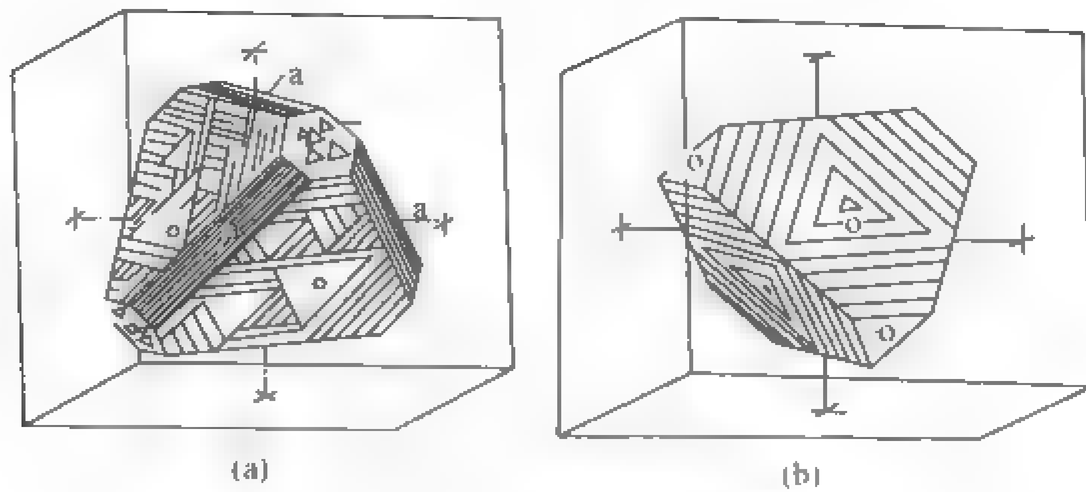


图 5.22　闪锌矿中 Zn、S 在［100］［010］和［111］方向的分布状态

闪锌矿常见的结晶形貌为正、负四面体或为正、负四面体与立方体所组成的聚形，见图 5.23。



(a) (b)

图 5.23 闪锌矿晶体的形貌

-o 代表负四面体；o 代表正四面体；a 代表立方体

由此可见，在极轴 L^3 的两端中，一端为正四面体的晶面和晶面花纹，另一端为负四面体的晶面和晶面花纹，而正、负四面体的晶面性质不相同，两者的表面光泽度和腐蚀度也不相同，即说明了极轴两端的晶面形貌不相同，用 PBC 理论无法解释。但负离子配位多面体生长基元理论模型对此的解释是：负四面体的面发育较大，因为它的方位恰好与负离子配位多面体 Zn-S_4 四面体的面相对应，而正四面体的面却与 Zn-S_4 四面体的角顶相对应，因此不易发育成大晶面，这就导致了极轴两端晶面发育情况不同。但正四面体的面与 S-Zn_4 四面体的面相对应，当介质中 S 浓度小而 Zn 浓度大时，有可能形成 S-Zn_4 四面体生长基元，这时正四面体的面会发育较大，这说明闪锌矿形态中正、负四面体晶面的相对大小可反映介质环境。

1.4 相图在晶体生长中的应用

在晶体生长工作中必须根据相图确定原料配比、生长温度区间，选择生长方法。因此，相图在晶体生长中起着"战略地图"的作用。

1.4.1 相图在单晶生长中的应用

1）选择固液同成分体系

固液同成分体系对于晶体生长是特别有利的，因为它可以保证整个晶体（上部、中间和下部）组成均匀，因而可以允许较大的生长速率，且可以减小晶体中由于组成不均而引起的各种缺陷。如果配料组成偏离同成分点，那么对熔体来说，生长过程中的温度波动将会引起晶体成分的不均匀。即使生长过程中温度控制很好，由于某个组分在固、液相的分配系数 $K_0 = c_s/c_l \neq 1$（c_s 和 c_l 分别为某组分在固相和液相的浓度），晶体上、中、下部的组成仍然是不均匀的。例如，$LiNbO_3$ 晶体是一种性能优良的电光、非线性光学和压电晶体，早在 1958 年就发

表了 Li_2O-Nb_2O_5 体系的相图，但当时错误地把 $LiNbO_3$ 看做 1∶1 的整比化合物，其固液同成分点也定在 $n(Li_2O):n(Nb_2O_5)=1:1$ 处。根据这个相图的同成分点配料，生长出的晶体性能总是不好，1968 年以后，人们又先后修正了 Li_2O-Nb_2O_5 二元体系相图，发现 $LiNbO_3$ 的同成分点位于 48.6% Li_2O（摩尔分数）处，与同成分点对应的固溶体结构式不是 $LiNbO_3$，而是 $Li_{0.945}NbO_{2.973}$。

图 5.24 是 Li_2O-Nb_2O_5 二元体系相图的一部分。从上述同成分点生长 $LiNbO_3$ 单晶，晶体质量得到很大提高。图中标有 1974 的曲线是固相脱溶线。

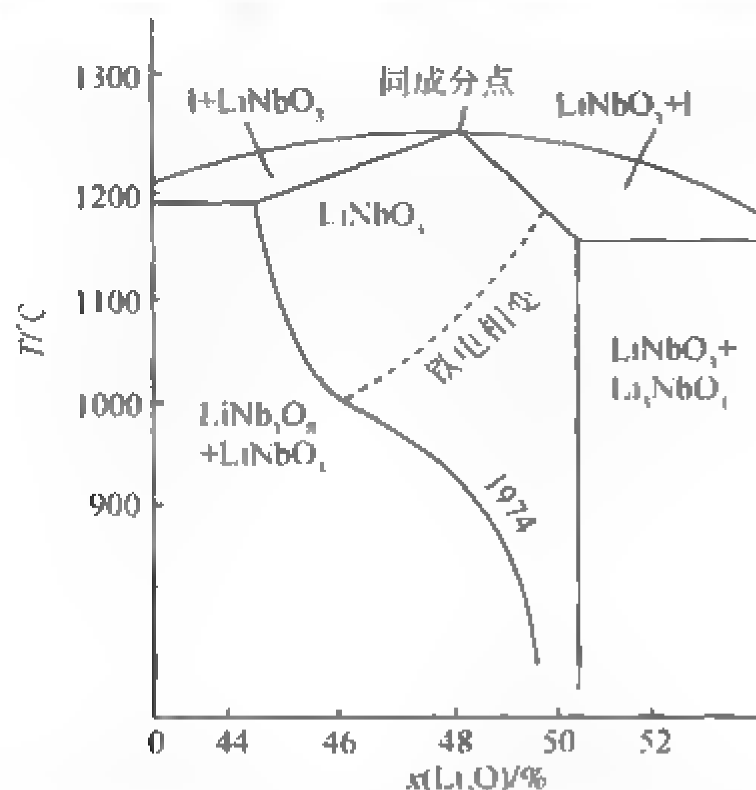


图 5.24　Li_2O-Nb_2O_5 二元体系相图的一部分

2）选择固相线和液相线斜率较大的区域

从二元固溶体体系生长晶体时，从以上叙述可知，随着温度的降低（晶体生长过程需要不断降温），晶体及液相成分均在不断变化，长出的晶体各部分的组成是不均匀的。为了减少这种不均匀性，可以采用两个办法：①在选择原料配比时，应选在液相线和固相线斜率均较大的地方，这样，同样多的原料在降低同样多的温度时，晶体的组成变化较小；②尽量用较大尺寸的坩埚生长较小尺寸的晶体，降低较小的温度即可生长出所需样品，这也可使样品中的组成比较均匀。

3）避开包晶反应

对于具有包晶反应的体系的生长单晶过程，配料时应选择在包晶反应温度与低于包晶反应温度的另一条等温线之间的液相线对应的组成范围内。

例如，图 5.25 是 Fe_2O_3 和 Y_2O_3 二元体系相图的一部分。YIG（钇铁石榴石）晶体在 1555℃ 非同成分熔化，YIG 晶体只在图中液相线 *AB* 所对应的区间内才是稳定相，所以只有在与 *A*、*B* 点相对应的组成之间配料才能生长出 YIG 单晶。

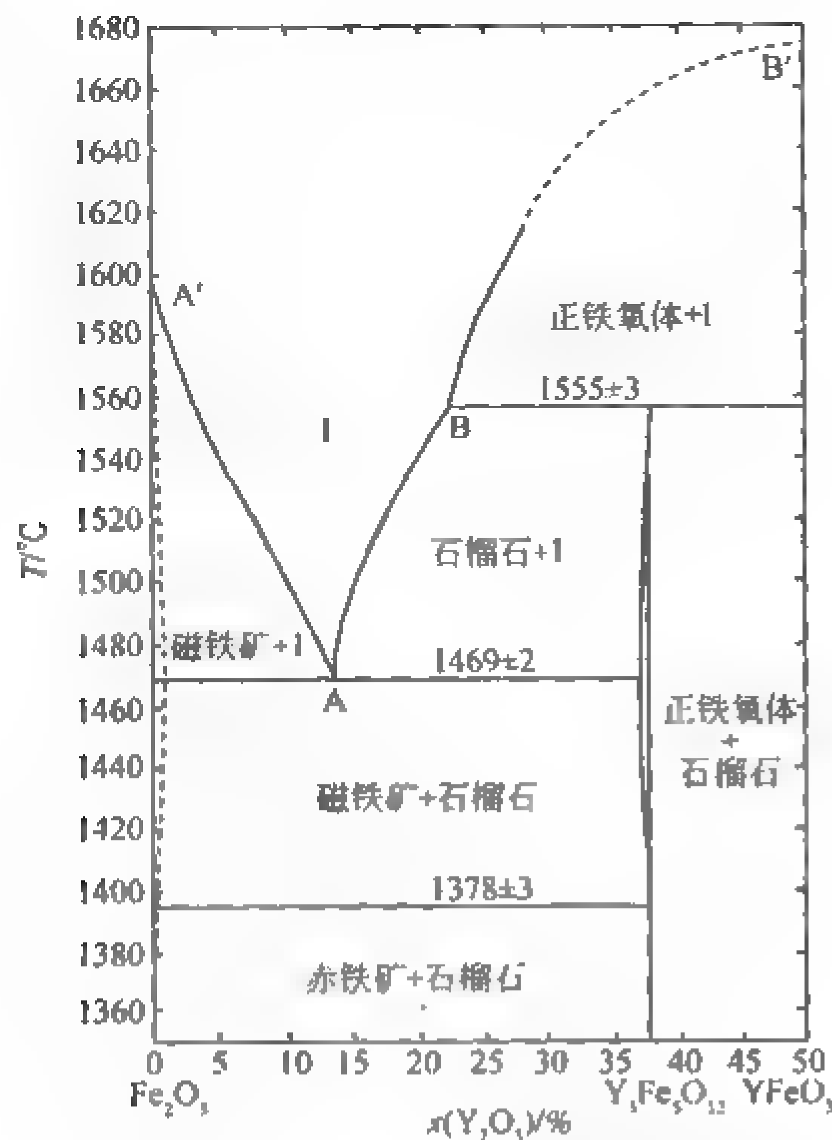


图 5.25　Fe_2O_3-Y_2O_3 二元体系相图的一部分

4）避开固－固相变对晶体的破坏

有固－固相变的二元体系生长单晶时，应区别不同情况采取相应措施：

（1）含有破坏性相变的体系，应采取适当措施（如选择适当助熔剂），将晶体生长温度降低至破坏性相变点之下，避开破坏性相变点。

例如，$BaTiO_3$ 是著名的铁电和光折变材料，但获得优质单晶是一件十分困难的事情。主要原因之一是该晶体在 1460℃从六方相转变到四方相时，易产生应力、孪晶和开裂等缺陷，因而不易在同成分点（1612℃）生长出优质单晶，通常采用助熔剂等方法，降低 $BaTiO_3$ 的生长温度至 1460℃以下。实验表明，TiO_2 的摩尔分数为 55%～69%，是从熔盐中直接生长立方 $BaTiO_3$ 单晶的最佳配比原料范围。这样可以避开六方 $BaTiO_3$ 的生成。

（2）含有固－固非破坏性相变的体系也很多，由于从一种变体到另一种变体的相变总要涉及原子、离子或分子的位移，因而这些相变也会引起晶体的应变和应力。

例如上例中提到的立方相 $BaTiO_3$，在 120℃由立方非铁电相转变为四方铁电

相；在 5℃ 由四方铁电相转变为斜方铁电相；在 −80℃ 由斜方铁电相转变为三方铁电相。这一系列相变也会在晶体中引发微孪晶或使晶体破裂。在这种情况下，在晶体降温过程中，一般在相变点附近要放慢降温速率，以使原子或离子有比较充分的时间调整位置，并减小应力。

(3) 对固相可能发生脱溶转变的体系，当晶体降温到脱溶点附近时，通常应加快降温速率，因为这类固—固相变一般进行得比较缓慢，快速降温有可能使第二相来不及成核就降到了较低的温度。在较低的温度下，这种亚稳体系有可能维持很长的时间。例如，在 Li_2O-Nb_2O_5 二元相图（图 5.24）中，在固相区就有一条脱溶线（上面写有 1974 字样的曲线），从同成分点附近生长出的无色透明的 $LiNbO_3$ 单晶，如果在 900～1000℃ 长时间退火，晶体就会变成不透明的乳白色，这是由于在其脱溶点附近有 $LiNb_3O_8$ 相的析出。当生长出的 $LiNbO_3$ 晶体按照合适的降温程序退火时，可以避免 $LiNb_3O_8$ 相的析出，而且这种晶体在室温附近放置若干年都不会观察到脱溶现象。

1.4.2　相图在提纯中的应用——区熔提纯

许多原料的提纯都有赖于相图，如工业结晶等。现代科学技术有时对材料的纯度提出很高的要求，例如半导体材料锗和硅，要求纯度达“8 个 9”（即 99.999999%）以上。这么高的纯度用一般的化学方法是达不到的，而区域熔炼（简称区熔）则为制备高纯度物质提供了一个有效的方法。

由于微量杂质的存在，金属 A 的熔点会发生变化。熔点可能降低，见图 5.26（a），也可能升高，如图 5.26（b）所示。由于杂质一般是微量的，所以图 5.26 是放大的示意图，图中纵坐标代表温度，横坐标代表杂质 B 的质量分数。在液相线和固相线之间两相平衡共存。杂质在液相和固相中的质量分数是不一样的，如令 c_l 和 c_s 分别代表杂质在液相和固相中的质量分数，则杂质的分配系数 K_0 可表达为

$$K_0 = c_s / c_l \tag{5.18}$$

显然，图 5.26（a）中 $K_0 < 1$，图 5.26（b）中 $K_0 > 1$。

首先讨论 $K_0 < 1$ 的情况。设将图 5.26（a）中 P 点所对应组成的原料置于水平管式炉中的盛料舟或坩埚中，见图 5.26（c）。管外有可以移动的加热环（如电阻或高频加热环）。开始时，将加热环放在最左端，使左端金属全部熔化成液体，然后使加热环慢慢向右移动，熔化区也慢慢向右移动。随着加热环向右移动，左端温度逐渐下降，当温度降至其凝固点时，就会有图 5.26（a）中 N 点所对应组成的固相析出。此时，固相中的杂质含量就低于原料中杂质的含量，而液相中杂质含量则高于原料中的含量。所以，随着熔区向右移动，固相－液相界面

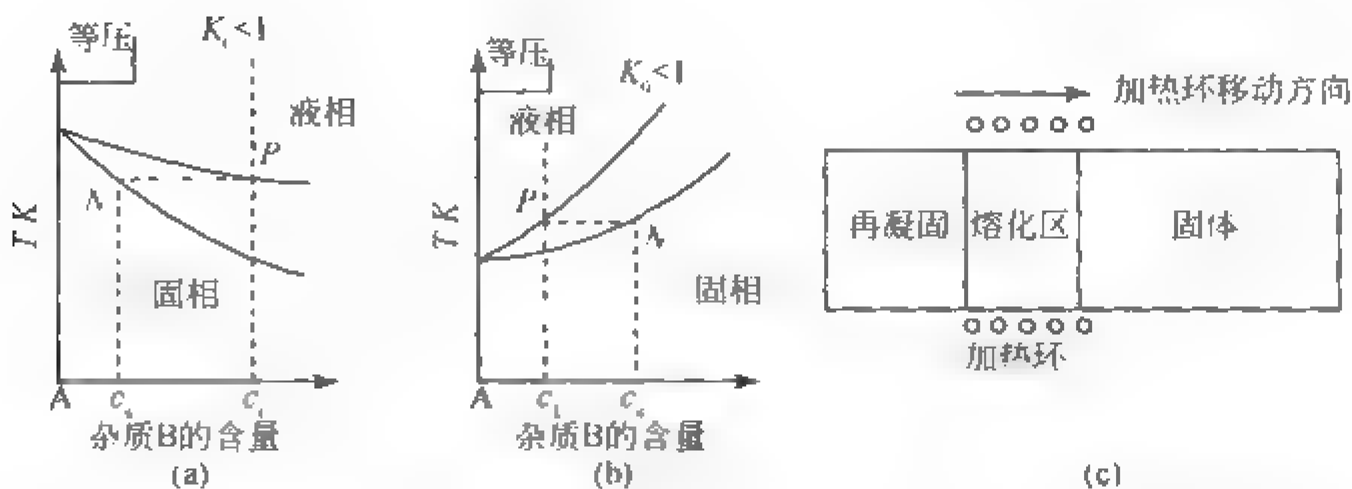


图 5.26　(a)、(b) 熔体凝固时杂质含量的变化；(c) 区熔法提纯示意图

也不断向右移动，熔区的杂质则越集越多，最后全部凝固后，左端的杂质含量远低于右端的杂质含量。当加热环移到右端后，再把它重新放到左端。重新使左端固体熔化，同样使加热环缓慢右移，这样最左端固体中杂质含量又少了些。如此重复进行，最后把杂质集中到右端，而在最左端则得到极纯的金属或化合物。所以对于 $K_0<1$ 的体系，区熔提纯的结果是杂质向尾部集中。

而对于 $K_0>1$，区熔提纯的结果是杂质集中于头部（即最左端），尾部可以得到高纯度的金属或化合物。

硅中的所有杂质都是 $K_0<1$，所以区熔提纯后，杂质均集中于尾部，把尾部切除，可使硅的纯度大大提高。对于那些既含有 $K_0<1$ 的杂质又含有 $K_0>1$ 的杂质的单质或化合物，区熔提纯后，应斩头去尾，这样可以使纯度提高。

1.5　远离平衡条件下枝状晶体的生长

在前面介绍的平衡态晶体生长，确切地说，是近平衡态条件下晶体生长界面机制。界面失稳会形成枝晶，即枝晶只有在远离平衡条件下才能形成。

1.5.1　枝晶与密枝

图 5.27 是电化学沉积硫酸亚铁的典型图形，类似水草的枝蔓、蕨类植物的叶秆。实验是在两片靠得很近的载玻片之间灌入 $FeSO_4$ 溶液，两玻片的距离为 10～100 μm，再引入分别用纯铁和石墨制成的阳极和阴极，然后通电流，控制电场，使沉积得以进行。$FeSO_4$ 枝晶形貌有两种形态：一种有明显主干，主干旁边有许多侧枝，称为枝晶；另一种是没有主干，有许多无规则分枝及小晶粒，称为密枝。

开始以枝晶形态生长的晶体，到一定时候尖端会发生分裂，此时生长速率锐减，接着发生密枝形态生长。在密枝中，有一个或几个尖端长得快，最快的一个

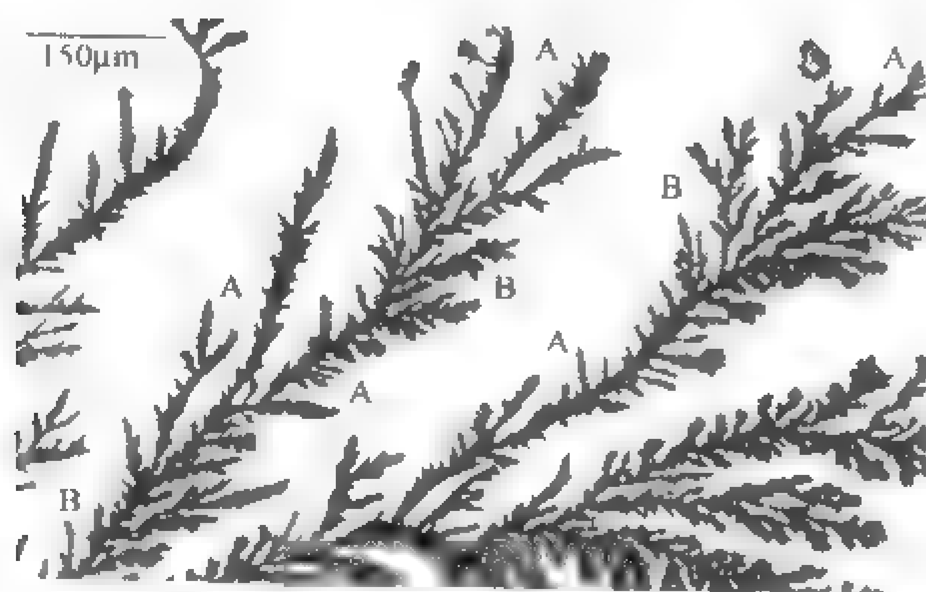


图 5.27　$FeSO_4$ 电解沉积结晶形貌

A. 枝晶；B. 密枝

或几个又会发展成为枝晶。测量结果表明，这两种形态转变前后的生长速率是恒定的。因此得出结论：尽管形态发生变化，尽管界面推进速率不同，但物质的沉积速率是恒定的。

在电沉积系统中，宏观的界面动力学、宏观电场和扩散是决定晶体生长形态的几个竞争因素。在电沉积开始阶段，通电后将 Fe^{2+} 驱向阴极，阴极附近 Fe^{2+} 浓度比其他地方高，Fe^{2+} 本身有足够的各向异性使其保持枝晶生长形态。随着晶体的生长，杂质富集，形成一屏蔽层阻碍沉积，又减小了各向异性，而使枝晶形态向密枝形态转变；而密枝形态由于界面扩大和活跃，杂质也以比较大的速率沉积而降低了屏蔽层作用，界面有效各向异性增加，因而在密枝生长的某一个或几个尖端又可恢复枝晶生长，由此开始另一个振荡过程。在体系中起作用的杂质很可能是氢离子（H^+）。

枝晶是具有最大生长速率的晶体形态，枝晶生长能够克服扩散的不稳定性。从动力学来讲，生长形态由最高生长速率的机制决定。在多种生长形态同时存在的情况下，只有生长得最快的一种形态才能非线性地稳定。

在材料科学领域，常见晶体快速生长形成的枝晶。在自然界的矿物晶体中，如 β-锂辉石枝晶、安山岩中的普通辉石也会出现枝晶，这些枝晶较少发育为密枝，其枝晶主干以及侧枝主要受晶体结构中强键链控制，枝晶形态的对称性反映了晶体结构的对称性。

1.5.2　分形

枝晶和密枝形态就像有所差异的“枝叶”，分形则像向四面八方延伸的“水草”，是一种比枝晶生长饱和度更大，即生长驱动力更大的一种远离平衡态的晶

体生长形态。分形生长离平衡态更远，不容易进行重复实验，还不能形成一般规律。

1）DLA 模型

1981 年，美国威滕（Witten T A）和桑德尔（Sander L M）提出了扩散置限聚集（diffusion-limited aggregation，DLA）模型，开始是针对悬浮在大气中的煤灰、烟尘或金属粉末的扩散凝聚过程而提出的，现可用来解释分形及其形成过程。

DLA 模型，是取一个二维的方形空间，将它分割成许多小方格，形成方形点阵。在点阵中央附近的格点上，放置一个静止的微粒做种子微粒。在距种子微粒较远处随机地产生一个微粒，令此微粒在各格点上作类似于布朗运动的随机行走。随机行走最终会产生两种后果：一是与种子微粒相碰，此时令该微粒附着于种子微粒之上，与之结合形成凝聚集团；二是行走到点阵的边界，此时令该微粒被边界吸收。如此不断进行，于是以种子微粒为中心就会形成不断增长的凝聚集团。利用计算机按此模型求得的凝聚集团呈枝状，如图 5.28 所示。图中可看出，凝聚集团具有向周围伸展的分枝，除了微粒大小和凝聚集团本身的大小之外，还具有自相似性的特征。



图 5.28　DLA 模型

这一生长模型是远离平衡态的，可以进行重复实验，如硫酸铜溶液中铜在导线上所形成的图案及将低黏滞性流体压入高黏滞性流体内所形成的分枝指状图案等。

2）NLA 模型

如果溶质离子或基团能够输运到晶体生长的前沿，也许还不能直接生长在原来的晶体上，而是在前沿某个地方重新成核。这种自我维持的随机连续成核形成分形的过程，称为成核限制聚集模型，简称 NLA 模型。

激励成核的范围都在离生长中的小晶体周围几个微米的范围内。在几个微米的范围内，生长中的小晶粒能够不断地向外发出信号，促使在其前沿有新核形成，从而有连续不断的新晶粒来延续这不断向外生长的分形分枝。

在这种远离平衡态的条件下，这一高饱和度的生长体系中的成核对任何微小的干扰都是十分敏感的。由于分形晶体的生长，分形晶体前沿的溶质不断消耗，引起其他地方向前沿补充溶质。这样，相应于分形晶体前沿浓度梯度边界层存在着一个表面张力梯度，溶质的起伏和周期性变化形成了表面张力的周期性变化，就产生了一个由分形晶体生长前沿为中心向外径向传播的表面张力波。在小晶体溶质输运范围内，由于过饱和度较小而不能成核。而表面张力波可达到过饱和度较大的区域内，能够在机械波的扰动下刺激新核随机产生。这一新核在生长中又形成了一个新的沿径向传播的机械扰动源，这一扰动又刺激了下一代新核的产生。

DLA 模型与 NLA 模型的区别在于前者是由扩散过程直接控制不存在壁垒，凡是能扩散到分形晶体表面的粒子，都能被分形晶体容纳而连续生长；而 NLA 模型的局部生长速率则正比于随机成核速率，成核是一个具有壁垒的非线性过程，只有当局部的浓度高于临界饱和度时，成核才能发生。根据这一模型作出计算，并用蒙特卡罗法模拟分形形态，与实际相符合，说明这一理论模型客观地反映了驱动力极高而使成核现象不能忽略的分形生长过程

1.5.3　天然菊花石

自然界中存在另一种枝状晶体形态，由于形似菊花而被誉为“菊花石”。它是一种放射状多晶集合体形貌，并没有形成枝状，与上述“枝叶”、“水草”有很大区别，并且是否为远离平衡态生长而成也没有定论。但是，菊花石生长模型也具有不断成核、枝体不断增多的过程，这一点与上述 DLA 模型、NLA 模型相似，并且菊花石生长模型具有分形特点，这一点也与 DLA 模型、NLA 模型相似，因此，在这里对菊花石生长机制及模型作一简单介绍。

能形成菊花石的矿物晶体有许多，如方解石、天青石、红柱石等。赵珊茸等对天青石类的菊花石作了较详细的研究，这种菊花石形态美丽，作为工艺品开采已有上百年的历史，见图 5.29。

菊花石是在沉积后、成岩前或成岩初期的淤泥中由 $SrSO_4$ 溶液渗滤、迁移、

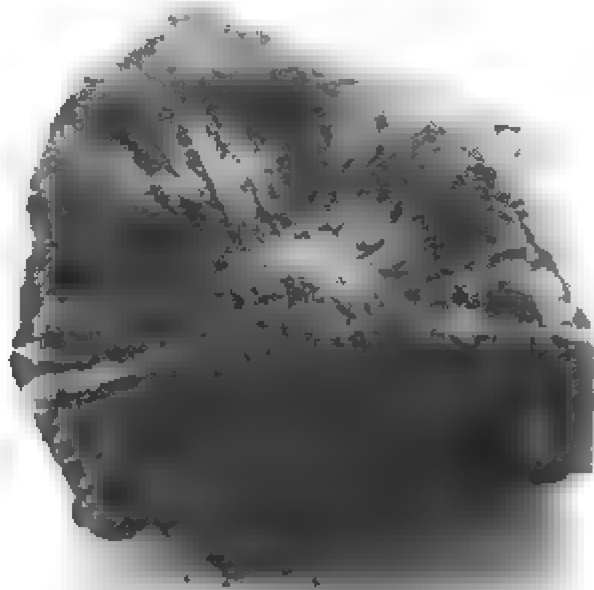


图5.29　菊花石标本

富集结晶而成的。因此，淤泥对结晶质 $SrSO_4$ 扩散作用及天青石晶面生长作用的阻碍是影响菊花石生长的最主要因素，也就是菊花石生长模型与 DLA 模型、NLA 模型最根本的区别。

菊花石晶体生长时要排开其前面的淤泥，但淤泥不能均匀地扩散到介质中去，就会在生长晶面之前形成一道屏障。当此屏障达到一定厚度时，晶面的生长力小于淤泥对它的阻力，结晶质不能穿越屏障，晶面即停止生长。因此，在这种条件下不易形成大的晶体和晶面，特别是在生长速率较大的情况下，要使晶面向淤泥中快速推移是很困难的。但是，结晶质可以形成许多小的柱状晶体伸进淤泥中生长，这样淤泥会被排开到柱体的两边，结晶质受到的淤泥阻力减小，从而提高生长速率。因此，菊花石这种放射状的柱状体是在有淤泥阻碍的生长体系中较快速生长的结果。

天青石结晶要求较低的 pH（6.3～6.6）和较高的氧化还原电位（Eh 值）（0.82～0.85 V）。含菊花石的碳酸盐岩中，有丰富的生物化石，当某一生物体死亡分解时，在细菌的作用下，会释放出 NH_3、H_2S、CO_2 和有机酸，使介质的性质（pH 和 Eh 值等）发生变化，从而导致沉积物化条件的改变。当介质的物化条件达到适合天青石结晶的 pH 和 Eh 值时，这一生物就成为菊花石的生长中心，相当于 DLA 模型中的种子微粒，而淤泥中 $SrSO_4$ 结晶质向生长中心运移、聚集而结晶的过程就相当于 DLA 模型释放粒子而附着种子微粒或凝聚集团。

当晶体呈放射状生长时，两柱状晶体的间距会越来越大。由于淤泥对结晶质扩散作用的阻碍，两晶体间的结晶质运移到晶体柱面上生长会越来越困难，又由于淤泥对柱状晶面生长的阻碍，柱状晶体也不易沿横向长得太粗。当淤泥对结晶

质的阻碍达到某一程度时，两柱状晶体间的结晶质会重新聚集形成另一柱状晶体，这一现象称“间距成核”，与 NLA 模型中随机成核相类似。“间距成核”作用使柱状体越来越多，但柱状体本身并没有分枝，这是与 DLA 和 NLA 模型的区别。基于这种生长机制，建立了一个菊花石生长的理想几何模型。

设原始晶核半径为 r，围绕晶核首先生长 x 根晶体，则晶体之间的间距为 $H = 2\pi r/x$。随着放射状向外生长，花瓣晶体间距会逐渐变大。假如当花瓣间距增大到达 H 时，淤泥阻碍作用会使花瓣柱体之间的结晶质重新聚集形成另一花瓣柱体。依此类推，随着生长半径成倍地增加，晶体数目也会成倍地增加。如果不考虑每个单晶柱体的宽度，简化为线状体，这一生长模型如图 5.30 所示。

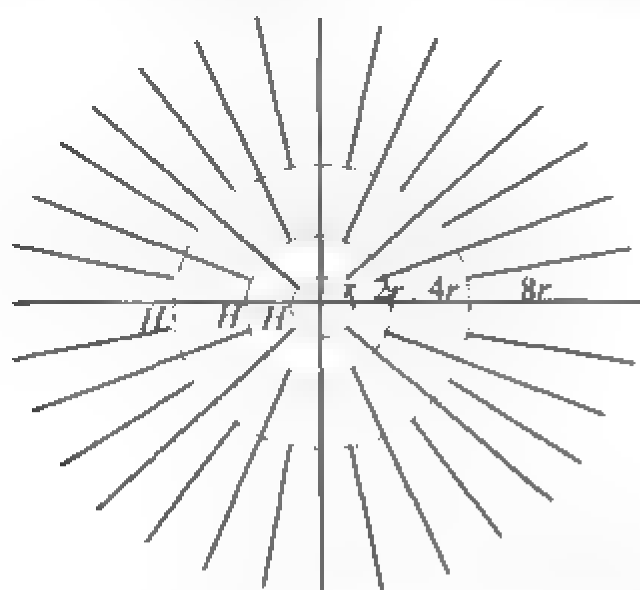


图 5.30 菊花石理想生长几何模型

这一几何图案的特点是：虚线内所画的每环晶体的长度按 2^N（$N = 0, 1, 2, 3\cdots$）倍增加，每环晶体的数目也按 2^N（$N = 0, 1, 2, 3\cdots$）倍增加，第 N 环晶体的长度等于第（$N-1$）环以内所有环晶体的长度之和。

该模型与实际菊花石形态有很大差别：实际菊花石均有花核－花瓣界线，花核是不规则的粒状构造，花瓣是放射状构造；而几何模型无花核－花瓣界线，都为均匀的放射状构造。其原因是几何模型中假定发生“间距成核”时晶体间距 H 是保持不变的，而在实际生长过程中，H 是由小变大的。

因为在整个菊花石生长过程中，结晶质不断向中心聚集，淤泥不断被外推，因此从中心向外，结晶质浓度会越来越低，这就使“间距成核”越来越困难，即 H 会越来越大。设 H 有一个临界值 H_0，H_0 是在某种条件下能阻碍天青石柱面生长的淤泥的最小厚度，当 $H < H_0$ 时，两花瓣柱体间的结晶质是可以互相传输的，这时就可能一个花瓣长大，而另一个花瓣溶解消失。也就是说，当 $H < H_0$ 时，两花瓣之间未达到平衡态，这种不平衡就导致不能形成规则的放射状结构，而只能是不规则的粒状集合体，即形成花核。当 $H \geq H_0$ 时，两花瓣柱体就能平

衡地、稳定地各自沿柱体向外生长，形成各自独立的花瓣。这就是造成花核－花瓣明显界线的原因。

对实际菊花石形貌的测量表明，在花核－花瓣界线处，花瓣间距基本保持为0.5 mm左右不变，与产地无关，说明H不随环境变化而变化。但是，菊花石的形态特征值δ（花瓣长度/花核直径）是随产地变化的，而δ与H的演变速率有关，即当H由小变大至H_0时，形成花核－花瓣界线，演变速率越快，到达花核－花瓣界线越早，花核就越小，δ值就越大。不同产地的δ值不同，说明H的演变速率在不同的环境中是不同的。

由上述可知，H的演变速率会引起菊花石形态特征值δ的改变，这种改变也可以通过在几何模型图案中引进一个参数的变形来表征。设H是由小变大的，H的增大率为β，即从第1环至第N环，花瓣间距依次为H，βH，$\beta^2 H\cdots$（β为大于1的常数），这样导致图5.30中的每环晶体长度不再以2^N倍速率增加，而是以$(2\beta)^N$倍速率增加。β的不同取值会导致图5.30的几何模型的不同变形。图5.30是$\beta=1$的特例，$\beta=1.5$、2、2.5的几何模型分别见图5.31（a）、（b）、（c）。

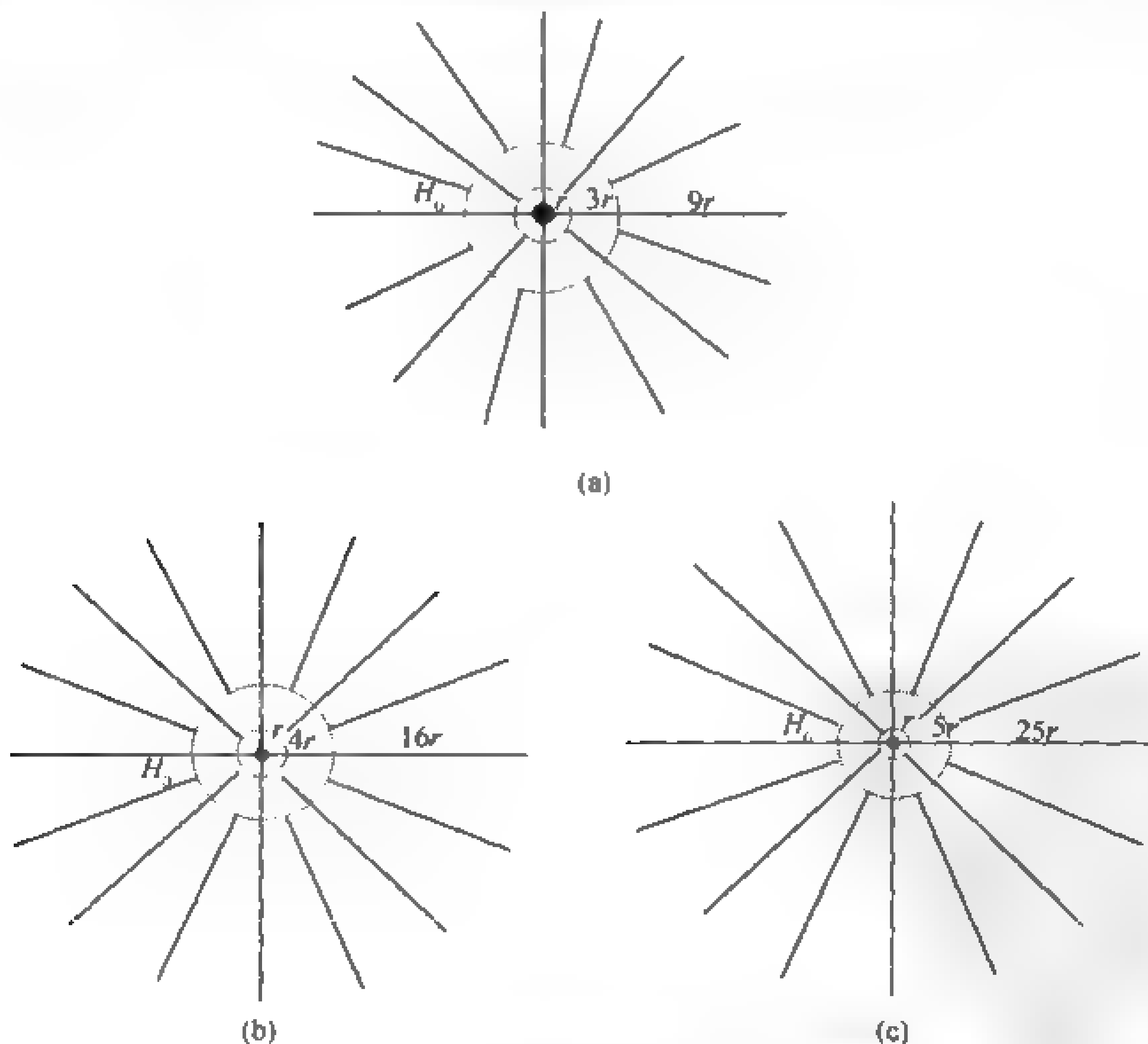


图5.31 不同β值的菊花石生长几何模型

(a) $\beta=1.5$; (b) $\beta=2$; (c) $\beta=2.5$

上述的“枝叶”、“水草”、“菊花”都与植物界的花草树木相似，说明无机界与生物界之间蕴涵着复杂的规律和联系。

2. 晶体生长实验方法

晶体生长有各种不同的方法，可根据结晶物质的物理化学性质和应用要求进行选择，下面简要介绍利用熔体、溶液和气相等生长晶体的方法。

2.1 从熔体中生长晶体

从熔体中生长晶体是研究得最早、最广泛的一种生长晶体的技术，光学、半导体、激光技术、非线性光学等所需要的晶体材料，大多数是从熔体中生长出来的，如碱卤化物晶体、硅（Si）、锗（Ge）、砷化镓（GaAs），掺钕钇铝石榴石（Nd^{3+}-YAG）、铌酸锂（$LiNbO_3$）、钽酸锂（$LiTaO_3$）晶体等。

当结晶物质的温度高于熔点时，它就熔化为熔体。当熔体的温度低于凝固点时，熔体就转变为结晶固体。晶体从熔体中生长，只涉及固－液相变过程。熔体生长晶体时，将结晶物质加热到熔点以上，在一定的温度梯度下进行冷却，用各种方式缓慢移动固－液界面，使熔体逐渐凝固成晶体。结晶的驱动力是过冷度。

从熔体生长晶体的最大优点在于：熔体生长速率大多高于溶液生长速率，标准的熔体生长速率范围为几毫米/时至几毫米/分，而溶液生长速率范围则是 1 μm/h至几毫米/天，两者相差 10 ~ 1000 倍。在熔体生长过程中，生长体系的温度分布与热量输运起着支配作用。另外，杂质分凝效应、相界面的稳定性、流体动力学效应等问题对晶体生长质量均有重要影响。

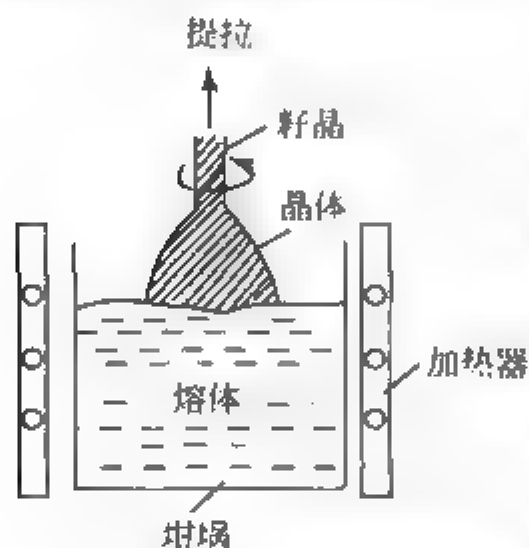


图 5.32 提拉法示意图

从熔体中生长晶体的方法有许多种，如提拉法、坩埚下降法、泡生法、焰熔法等，在这里主要介绍提拉法。提拉法又称丘克拉斯基（Czochralski）法，它是在熔体生长中应用最广泛的方法，如图 5.32 所示。

提拉法操作的技术要点：

①结晶物质要同成分地熔化而不分解，熔体要适当经过热处理。结晶物质不得与周围环境气氛起反应。②籽晶预热，然后将籽晶插入熔体，微熔，再缓慢地提拉和转动晶杆。③降低坩埚温度，不断提拉，使籽晶直径变大（放肩阶段）。当坩埚温度达到恒定时，晶体直径不变（等径生长阶段）。要建立提拉速度与生长体系温度梯度的合理组合条件。④当晶体已经生长达到所需要的长度后，升高

坩埚温度使晶体直径减小，直到晶体与熔体拉脱为止，或者将晶体提出，脱离熔体界面。⑤晶体退火。

近些年来，由于激光技术的发展，对晶体的质量要求越来越高，从而促进了提拉法的改进，如晶体等径生长的自动控制、液封和导模等技术的应用。这些技术的应用对改善晶体质量和提高晶体的有效利用率都有很大帮助。

2.2　从溶液中生长晶体

从溶液中生长晶体的基本原理：将待结晶的物质溶解在溶剂中，控制适当的条件使溶液处于过饱和状态，让晶体在过饱和溶液中的亚稳区生长。从溶液中生长晶体包括低温溶液（如水和重水溶液、凝胶溶液、有机溶剂溶液等）、高温熔液（即熔盐）与热液等生长方法。

2.2.1　低温溶液生长

从低温溶液（室温至75℃左右）中生长晶体是一种最古老的方法。在工业结晶中，从海盐、食糖到各种可溶性固体化学试剂等的生产都采用了这一技术。工业结晶大多希望能长成具有高纯度和颗粒均匀的晶态物质，靠自发成核或放入晶种来促进生长。近代科学技术的发展，要求从低温溶液中培育出各种高度完整的大单晶。

从低温溶液中培育单晶的最显著优点：

①晶体可以在远低于熔点温度的条件下生长，可用的加热器和培育容器易于选择，②容易生成大块的均匀性好的晶体。③生长的晶体外形完整，同时可以观察晶体生长全过程，这对研究晶体生长形态与动力学提供了方便的条件。

由于溶液的组成较为复杂，杂质不可避免，因此影响晶体生长的因素较复杂；晶体生长速率慢，单晶生长的周期长；可供使用的温度范围较窄。从低温溶液中生长单晶的最关键因素是控制溶液的过饱和度，晶体只有在稳定的过饱和溶液中生长才能确保晶体的质量。

单晶生长方法与生长温度区间的选择是由结晶物质的溶解度及溶解度温度系数决定的。若结晶物质的溶解度及溶解度温度系数均较大，就可采用降温法；若结晶物质的溶解度大小一般，但溶解度温度系数很小或为负值，则要采用恒温蒸发法；若结晶物质的溶解度很小（难溶盐），就可采用凝胶法。

1）降温法

降温法是从溶液中培育单晶的一种最常用的方法，关键问题是在晶体生长的全过程中要求严格控制温度，并按一定程序降温，使溶液始终处在亚稳区，并维持适宜的过饱和度来促成晶体的正常生长，如图5.33所示。

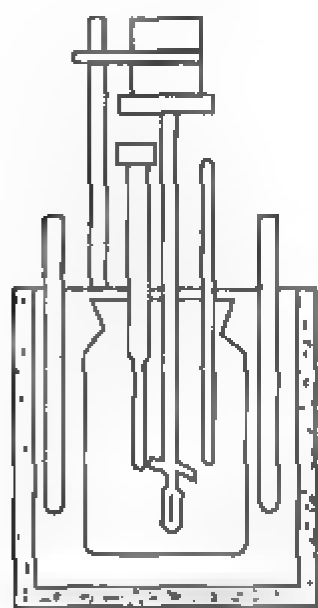


图 5.33 降温法生长晶体装置示意图

降温法生长晶体的操作技术要点：

①配制适量溶液，测定溶液的饱和点与 pH。②将溶液过热处理 2～3 h，以便提高溶液的稳定性。③预热晶种，在装槽下种时使晶种微溶。④根据溶解度曲线，按照降温程序降温，逐步使晶种恢复几何外形，然后使晶体正常生长。⑤当晶体生长达到一定温度时，抽出溶液，再缓慢地将温度降至室温。取出晶体，放进干燥器中保存。

2）蒸发法

蒸发法的基本原理是将溶剂不断蒸发移出，以保持溶液处于过饱和状态，控制蒸发量的多少来维持溶液的过饱和度。蒸发法生长晶体的装置与降温法近似，只不过增加了冷凝回收溶剂的部分装置，见图 5.34。

这种方法的技术操作要点大致与降温法相同，不同之处在于根据流出的溶剂量（蒸发量）来观测晶体正常生长的情况，随着晶体的长大，要求流出的溶剂量逐渐增多，通过调整晶体生长温度来达到这个目的。

3）凝胶法

凝胶法生长晶体就是以凝胶作为扩散和支持介质，晶体借助在水溶液（或有机溶剂）中的化学反应生长。凝胶法生长装置见图 5.35。

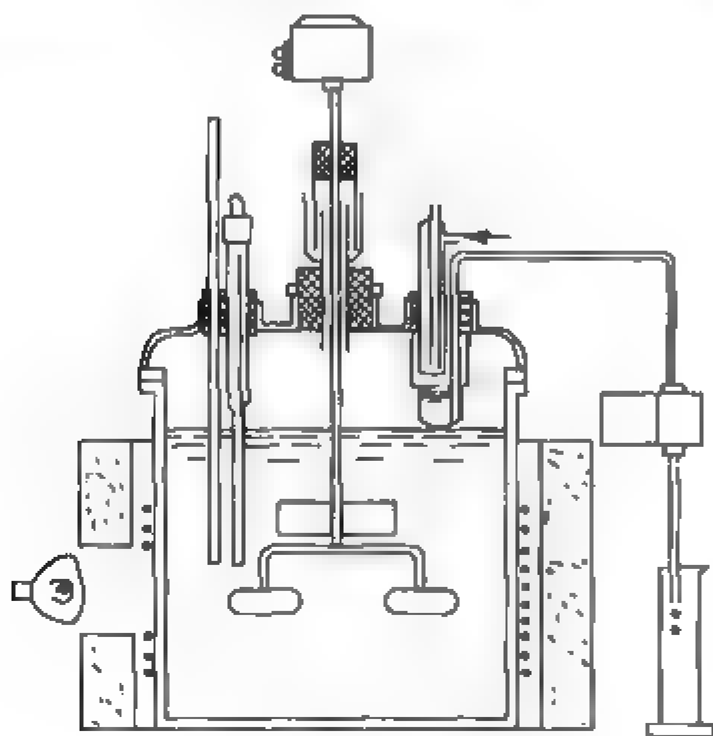


图 5.34 蒸发法育晶装置示意图

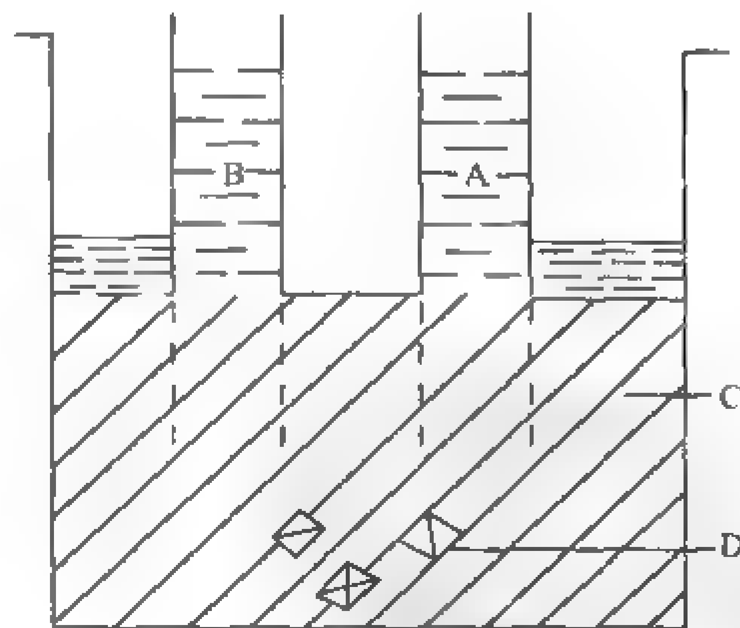


图 5.35 凝胶法生长装置

A，B. 反应物；C. 凝胶；D. 晶体

凝胶法生长晶体的特点：①凝胶的配制，凝胶的密度大小和稳定性对生长晶体起到关键的作用。②当 A，B 两种反应物同时向凝胶介质中扩散时，扩散的结

果是A，B发生化学反应，自发成核，多核生长。③晶体在柔软而多孔的凝胶骨架中生长，有自由发育的适宜条件。④晶体是在静止环境中靠扩散生长，没有对流与湍流的影响，这有利于完整性好的晶体生长。⑤晶体在室温或近室温条件下生长，温度易于控制，副反应减少，如欲生长出较大尺寸的晶体（厘米级），则必须严格控制成核。⑥凝胶法是一种研究新晶体材料和培育籽晶的理想方法。⑦设备简单，可根据不同类型反应来采用不同设备。

2.2.2 高温熔液生长

高温熔液（300℃以上）法生长晶体十分类似于低温溶液法生长晶体，它是将结晶物质在高温下溶解于助熔剂中，形成均匀的过饱和熔液。晶体是在过饱和熔液中生长，因此也叫助熔剂法，或盐熔法。

高温熔液法生长晶体有以下优点：

①方法适用性强，几乎对所有的晶体材料都能找到适当的助熔剂来进行晶体生长。②许多难熔的化合物或在熔点较易挥发的晶体材料可选取适当的助熔剂来进行晶体生长，而选择助熔剂是关键，要求它不与生长晶体原料起化学反应。③设备较简单，坩埚、单晶炉热源和控温装置等均属于一般要求的装置。

高温熔液生长晶体的缺点：

①晶体生长速率较小，晶体生长周期较长。②在晶体生长过程中，不易观察生长现象。③许多助熔剂是有毒的，有害人体健康。④一般生长出来的晶体尺寸较小。

高温熔液生长方法的关键是找出合适的助熔剂。良好的助熔剂需要具备以下物理化学性质：

①对晶体材料应具有足够强的溶解能力，在生长温度范围内，溶解度要有足够大的变化，以便获得足够高的晶体产量。②在尽可能宽的温度范围内，所要的晶体是唯一的稳定相。这就要求助熔剂与晶体成分最好不要形成化合物。但实际上，二组分间不形成任何化合物常常是不可能的。经验表明，只有当A可以与助熔剂形成某种化合物时，才具有较高的溶解度。此外，助熔剂在晶体中的固溶度应尽可能小。为此，最好选取与晶体具有相同离子的助熔剂，而避免选取性质与晶体成分相近的其他化合物。③应具有尽可能小的黏滞性，以便得到较快的溶质扩散速率和较高的晶体生长速率。④应具有尽可能低的熔点和尽可能高的沸点，以便选择方便的和较宽的生长温度范围。⑤应具有很小的挥发性（助熔剂蒸发法除外）、腐蚀性和毒性；不伤坩埚材料，如铂金。⑥应易溶于对晶体无腐蚀作用的溶剂中，如水、酸、碱等，以便容易将晶体从助熔剂中分离出来。

实际上，使用的助熔剂很难同时满足上述要求，近年来倾向采用复合助熔

剂，使各成分取长补短。少量助熔剂添加物常常显著地改善助熔剂性质。复合助熔剂的组分过多，会使溶液中的相互关系复杂化，扰乱待生长晶体的稳定范围。目前，助熔剂的选取主要是凭借经验和实验，尚无完善的规律可循。

高温熔液生长晶体也可设计出许多具体的方法，如降温法、蒸发法等，其中最常用的是降温法，操作的技术要点如下：

①选择适当的助熔剂，使结晶物质在助熔剂中有较大的溶解度。②精确测定熔体的饱和点。③下入旋转的籽晶，然后缓慢降温。④生长完结后，将晶体提出助熔剂。⑤缓慢冷却至室温，取出晶体。

2.2.3 热液生长

热液法又称水热法。晶体的热液生长是一种在高温高压过饱和溶液中进行结晶的方法。

许多国家已采用这种方法工业化批量生产水晶。该方法还可以生长刚玉、方解石、磷酸铝、磷酸钛氧钾（$KTiOPO_4$）以及一系列硅酸盐、钨酸盐等晶体。

用热液法生长晶体的关键设备是高压釜，如图 5.36 所示。

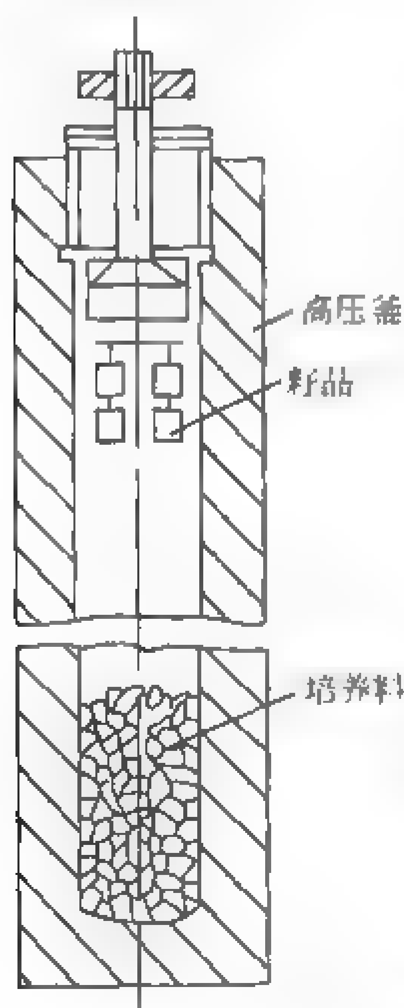


图 5.36 热液法生长晶体装置（高压釜）

晶体生长的效果与高压釜有直接关系，由于高压釜是在高温高压下工作，并同酸、碱等腐蚀溶剂相接触，所以要求高压釜的材料耐腐蚀并具有良好的高温机械性能，釜体密封结构要可靠简单，便于启拆。

晶体在高压釜中的生长温度为 150 ~ 1100℃，压力为 10^6 ~ 10^9 Pa，因此，应根据所要生长晶体的情况而选用制作高压釜用的合金钢材。高压釜中的压力取决于溶剂的装满度、釜内的温度等。

热液法培育晶体所使用的溶剂，视待生长的晶体而定。所选用的溶剂对结晶物质来讲，同低温溶液法一样，不仅要有比较大的溶解度，而且还要求足够大的溶解度温度系数，并能与结晶物质形成配合物等。

热液法操作技术要点如下：

（1）装釜。将结晶养料放在高压釜较热的底部（溶解区），而籽晶悬挂在温度较低的高压釜的上部（生长区），釜内填充一定装满度的溶剂介质。

（2）晶体生长。由于釜内上下部分的溶液之间存在着一定的温度差，所以釜内溶液产生强烈的对流，从而将高温区的饱和溶液带到籽晶区后，便形成过饱

和溶液，致使籽晶生长。溶液过饱和度大小取决于溶解区与籽晶生长的温度差以及结晶物质的溶解度温度系数等因素，而釜内过饱和溶液浓度的分布主要取决于对流强烈的程度。冷却析出部分溶质后的溶液又流向下部，变成不饱和溶液而又溶解培养料，如此循环往复，使晶体不断地继续生长。

（3）拆釜。当晶体长成后，缓慢地将温度降低至室温，拆开高压釜，然后将晶体取出。

2.3　从气相中生长晶体

气相生长可分为单组分体系生长和多组分体系生长两种。

单组分气相生长要求气相具备足够高的蒸气压，利用在高温区汽化升华、在低温区凝结生长的原理进行生长。

单组分气相生长出来的晶体中有工业价值的有碳化硅（SiC）、硫化镉（CdS）、硫化锌（ZnS）等，所生长的晶体大都为针状、片状，但该方法应用不广。

多组分气相生长多用于外延生长，外延生长是指一种晶体浮生在另一种晶体上，浮生晶体与衬底晶体存在着结构相似的晶体学低指数面，晶体是在结构匹配的界面上生长的，称为配向浮生。外延生长可分为同质外延与异质外延两种。单晶硅片在被还原分解的硅化物蒸气中生长，称为同质外延；钆镓石榴石（gadolinium gallium garnet，GGG）等作衬底在被还原分解的硅化物蒸气中生长，称为异质外延。

多组分气相生长装置一般也分为两种生长体系，即开管生长体系与闭管生长体系。硅外延生长一般用开管生长体系，常用纯氢气还原硅的卤化物进行生长，即



$$SiH_{4-x}Y_x + (x-2)\ H_2 \xrightarrow{加热} Si\ (晶)\downarrow + xHY\ (气)\uparrow \qquad (5.19)$$

式中，Y 为卤素元素；x 取值为 1 ~ 4。

生长砷化镓（GaAs）、磷砷化镓（$GaAs_xP_{1-x}$）、磷化镓（GaP）等外延薄膜可用闭管生长体系，例如，生长砷化镓外延薄膜，在生长体系中的主要反应为



$$3GaY + 2As\ (气) \underset{T_2}{\overset{T_1}{\rightleftharpoons}} GaY_3\ (气) + 2GaAs\ (晶)\downarrow \qquad (5.20)$$

式中，Y 为卤素元素；$T_1 > T_2$。

一般来讲，开管生长体系中的化学反应多是不可逆的，但在闭管生长体系中，化学反应大多为可逆的。

外延单晶薄膜不仅可以从气相中生长，也可以从液相中生长。气相和液相外延薄膜现已广泛用于电子仪器、磁性记忆装置和集成光学等的工作元件上，并日益发挥出重要作用。

第六章　晶体结构缺陷

1. 晶体结构缺陷

晶体是内部质点在三维空间成周期性重复排列的固体，或者说晶体是具有格子构造的固体。这样一系列在三维空间成周期性重复的几何点就构成了一套所谓的空间点阵，其中的等同点则称为阵点或结点。对应于不同晶体的各个具体的空间点阵，其阵点或结点的具体重复方式将会有所不同，但在三维空间内呈周期性重复这一性质上则是相同的。

实际晶体不同于理想的晶体，无论它有多大，终究还是有限的，只是由于晶体内部质点的重复周期比晶体颗粒的尺寸小得多，因此从微观的范畴讲，可以把晶体空间格子近似地看成是向三维空间无限延伸的。在一些研究中，可以把晶体看成理想的具有平移周期的点阵。但在另一些研究中，则着重于晶体缺陷、调幅结构及准周期、非周期结构等。

实际晶体是由一种或数种具有相同或极为相似晶胞结构和晶胞化学的空间格子堆积而成的。每一种晶胞可以分为几种相对独立的结构单位，结构单位连接规律也常有不同变化。参加堆积的晶胞结构和晶胞化学的变化、它们堆积方式的变化以及它们堆积过程的物理化学环境变化等，都使得物质界千姿百态。因为这些变化是不可避免的，所以晶体结构中的有规自相似准周期和无规自相似准周期、非周期等复杂结构现象的发生、形成也同样是不可避免的。

平移准周期的准晶结构与平移周期的晶体结构既有明显的不同又有密切的关系。可以认为，自然界中的一些矿物和人工合成的晶体及它们所具有的结构，是某一物理化学条件下非周期、准周期与平移周期竞争的结果。

物质结构可以分为具有平移周期的晶体结构、具有数学上严格的有规自相似性的准周期及统计学意义上的无规自相似性准周期的准晶体结构，以及一些随机性的非周期性结构及胶态物质、玻璃物质。具有平移周期的晶体是大量存在的，从理论和结构分析上都有成熟的模式，以往凡与此有矛盾的晶态物质都采取不予研究的态度。如 X 射线晶体结构分析时预先要求的重要条件之一，就是晶体应尽可能接近理想的周期结构。透射电子显微镜，特别是高分辨分析透射电子显微镜在物质结构研究方面取得的成果，不仅拓宽了晶体结构研究的范围，而且打破了

准周期、非周期物质结构研究的禁区。

图 6.1 为单质硅的高分辨的透射电子显微像，它说明了晶体缺陷大量存在。



图 6.1　单质硅中的晶体缺陷（Hatsujiro Hashimotor 提供）

实际晶体中存在着使晶体许多性质、特点发生强烈改变的各种缺陷，主要有以下几种：

（1）晶体有一定大小而造成的表面缺陷。

（2）当晶体含有杂质原子时，就会形成点缺陷、零维缺陷。

（3）在晶体结构的点阵某个位置上缺少应有的质点，就会形成空位、零维缺陷。

（4）在晶体结构中，沿着某一方向存在位置错动，就会造成线缺陷、一维缺陷。

（5）在晶体结构中，沿着二维方向存在位置的错动，这就会造成面缺陷、二维缺陷。

（6）热运动会造成体缺陷。三维缺陷包括第二相粒子、空位团等。

（7）由于在复杂的地质条件下，天然矿物晶体在生长过程中，其物理化学环境受到多种因素的作用，实际矿物晶体很少没有缺陷的。

2. 点　缺　陷

晶体中的一些原子被外界原子所代替，或者留有原子空位等，这些变化破坏了晶体规则的点阵周期性排列，并引起质点间势场的畸变，这样造成的晶体结构不完整性仅仅局限在原子位置，所以称为点缺陷。

2.1　晶格位置缺陷

晶格位置缺陷一般指空位和间隙原子所造成的点缺陷。

当晶体的温度高于绝对零度时，原子吸收热能而发生运动，原子最终的运动形式是围绕一个平衡位置的振动，显然，这个平衡位置和理想晶格的位置相当。温度越高，平均热能越大，振动的幅度越大。其中，有些原子获得足够大的能量，可以脱离开它的平衡位置，这样在原来的位置上形成了一个空位，因此，晶体中总有一些原子要离开它的平衡位置，造成缺陷。

空位缺陷主要有两种类型：①弗仑克尔（Frenkel）缺陷：一些原子或离子迁移至填隙位置，留下了由于它们离开而形成的空位，如图 6.2（e）所示。②肖特基（Schottky）缺陷：固体表层的原子获得较大能量，移到表面新的位置上而留下原来位置形成的空位，晶格深处的原子会依次填入空位，留下新的空位，这样表面上的空位逐渐转移到内部去了，如图 6.2（d）所示。

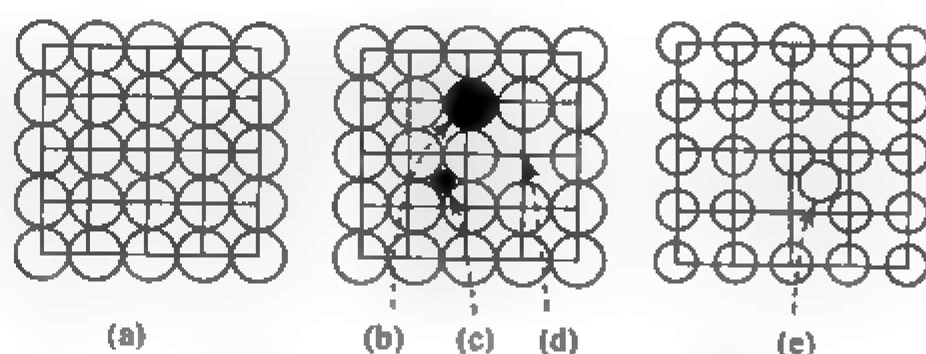


图 6.2 二维示意图

（a）完整晶体；（b）替代杂质；（c）填隙杂质；（d）肖特基缺陷；（e）弗仑克尔缺陷

图 6.3 为 $W(Ta)O_{2.975}$ 晶体的高分辨结构像，结构中存在着多种类型的缺陷，箭头所指处为点缺陷。

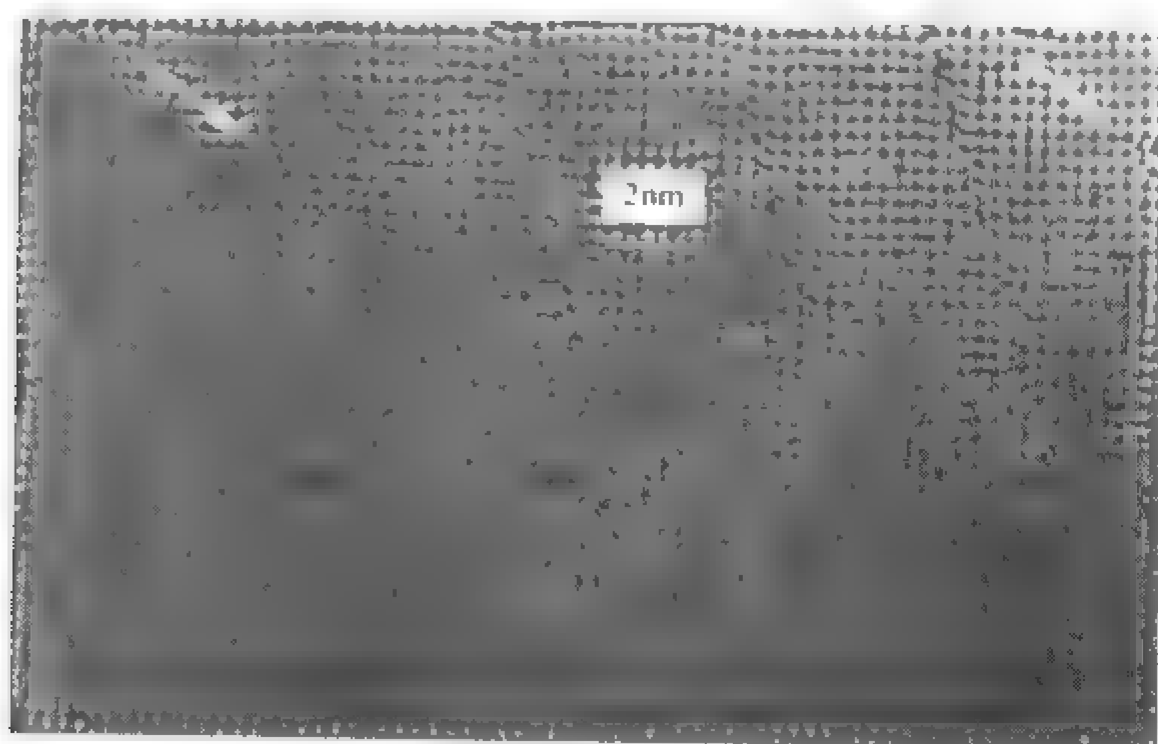


图 6.3 $W(Ta)O_{2.975}$ 晶体的高分辨结构像（Smith，1986）

2.2　组成缺陷

杂质原子掺杂进晶体中，其含量一般小于0.1%，因杂质原子和晶体中固有的原子的性质不同，所以它不仅破坏了晶体的规则空间点阵结构排列，而且在杂质原子的周围引起周期势场的变化形成缺陷。杂质原子可分为置换（替代）杂质原子和间隙杂质原子两种，前一种是杂质原子替代了晶体中固有的原子，后一种则是杂质原子进入到晶体固有空间点阵的间隙中，如图6.2（b）、（c）所示。

2.3　电荷缺陷

由于热能作用或其他能量传递，价带中电子得到能量 E_g 而被激发进入导带，此时在价带留下一个孔空，在导带中增加一个电子，如图6.4（a）所示。这种变化虽然没有破坏晶体空间点阵排列周期，但是由于孔空和电子分别带正、负电荷，在它们附近形成一个附加电场，从而引起周期势场的畸变，造成晶体不完整，称做电荷缺陷。

当高价或低价的杂质原子代替晶体中空间点阵中固有的原子时，不仅形成了组成缺陷，而且也造成电荷缺陷。例如，纯硅中掺入磷和硼，从能量理论分析，磷比硅多了一个电子，因此磷在禁带中产生施主能，易使导带中产生电子缺陷，如图6.4（b）所示；而硼比硅少了一个电子，因此在禁带中产生受主能级，易使价带中产生孔空缺陷，如图6.4（c）所示。

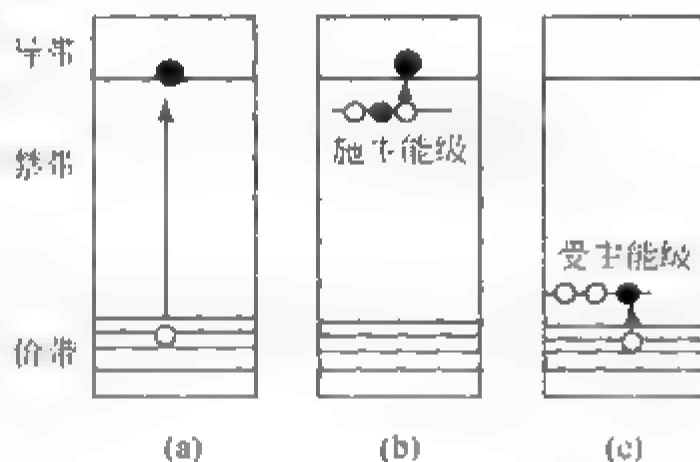


图6.4　电荷缺陷示意图

2.4　色心

理想晶体是原子、离子或分子规律排列的空间点阵结构，而实际晶体在形成时，由于物理化学条件变化，晶体内部质点会发生部分缺失或不规则排列，产生点阵缺陷。所谓色心就是指晶体缺陷对可见光选择性地吸收产生的颜色。

（1）F心（“电子”色心），指在晶体结构中缺少部分阴离子，即阴离子空位。由于缺少阴离子，相应地多了正电荷，因此通常把F心看做一个阴离子空位形成的正电荷与受其束缚的一个过剩的金属原子电离产生的电子所形成的组合

F心使晶体产生颜色的原因是：①过剩的金属原子（M）位于晶格的质点之间的间隙中，在其附近必然存在一个阴离子空位以保持静电平衡。由于M原子

与正常质点的阳离子靠近，M 原子的核与电子结合松弛，当这些电子吸收一定光能后，便使电子跃迁到阴离子空位上而导致染色。②过剩的金属原子（M）位于结构中阳离子质点位置时，相当于其邻近的阴离子位置上必为阴离子空位，这时 M 原子的价电子轨道可深入其相邻阳离子空位内，吸收一定光能后，该电子跃迁到阴离子空位之上，导致染色。

（2）V 心（“空穴”中心），指在晶体结构中缺少部分阳离子，这样的结果等于附近增加了相对应的负电荷，为了保持静电平衡，在阴离子位置必将形成空穴。

V 心使晶体产生颜色的原因是：当非金属原子（X）过剩时，因为它的阴离子半径较大，通常不能进入晶格的质点之间的间隙位置，却位于结构中阴离子的质点位置，而使附近的阳离子位置成为阳离子空位，当一个电子进入这个范围时，则此电子将与 X 原子结合形成 X 负离子，并与相邻的阳离子空位共享此电子。当获得一定能量时，一个电子即可由晶体内正常的 X 负离子被激发到与阳离子空位相邻的 X 原子上，使其染色。

电气石、天河石、方钠石、石英等晶体颜色产生机理都可以用色心理论加以解释。

2.5 类质同象和固溶体

物质在一定条件下结晶时，晶体中某种质点（原子、离子、络阴离子或分子）的位置被类似的质点（在离子类型、电价、电负性、极化能力、原子和离子半径等方面类似）所占据，能保持原有的晶体结构类型，只是稍微改变其晶格常数的现象，称为类质同象，也称为替位式固溶体。替位式固溶体（类质同象）还可进一步分为有序固溶体、无序固溶体和缺位固溶体。

类质同象混合晶体可以看成具有极近似晶胞结构和晶胞化学的一系列晶胞整齐但成分无序的堆垛。如橄榄石 $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$，可以看成 $Mg_2[SiO_4]$ 和 $Fe_2[SiO_4]$ 晶胞按一定比例整齐但成分无序的堆垛。由于替代与被替代的质点（原子、离子、络阴离子或分子）具有极为近似的化学性质，质点的替代可在一定范围进行，这种替代不会引起化学键性和晶体结构形式发生质的变化。这种替位式固溶体成为点缺陷中组成缺陷里的特殊情况，如图 6.2（b）所示。在组成缺陷中，杂质原子替代量一般小于 0.1%，而类质同象混晶中，质点替代量远远大于 0.1%，因此又不能将类质同象与组成缺陷简单比较。

还有一种填隙式固溶体是指溶质质点充填于溶剂晶格中质点间的空隙位置所构成的固溶体，如图 6.2（c）所示。

3. 位错（线缺陷）

实际晶体在结晶时，受到温度、压力、浓度及杂质元素的影响，或受到打击、切削、研磨、挤压、扭动等机械应力的作用，从而内部质点排列变形，原子行列间相互滑移，使晶体不再符合理想晶体的空间点阵有秩序的排列，形成线状的缺陷，称做位错。

位错分为三种基本类型：刃型位错、螺型位错及混合型位错。

3.1　刃型位错

图6.5（a）是刃型位错的二维图像，图6.5（b）是刃型位错的三维图像。可以把变形看成是由于在晶体的上半部分加入一额外的原子平面 *AB* 引起的。从图6.5（a）可以看到晶体上半部分的平面，比起它们正常的平衡位置来要靠得紧一些，它们是由于 *AB* 原子平面挤压插入造成压缩应变状态的。而晶体下半部分的平面，比起正常的平衡位置来则离得远一些，它们是由于 *AB* 原子平面挤压插入造成张力引起应变状态的。在位错附近，晶体必将处于高度应变状态。从图6.5（b）可以看到，插入一个多余的平面 *ABB'A'*，或者推 *CDEF*、拉 *GCFH* 都可以使晶体产生刃型位错。*AA'*是晶体中滑移部分和不变部分之间的边界，称做位错线。*ACFA'*叫做滑移面，它是晶体自身平行的部分，沿着晶体中的一个面平移的轨迹。平移的方向和大小由伯格斯（Burgers）矢量表示。在刃型位错中伯格斯矢量 ***B*** 垂直于位错线 *AA'*。

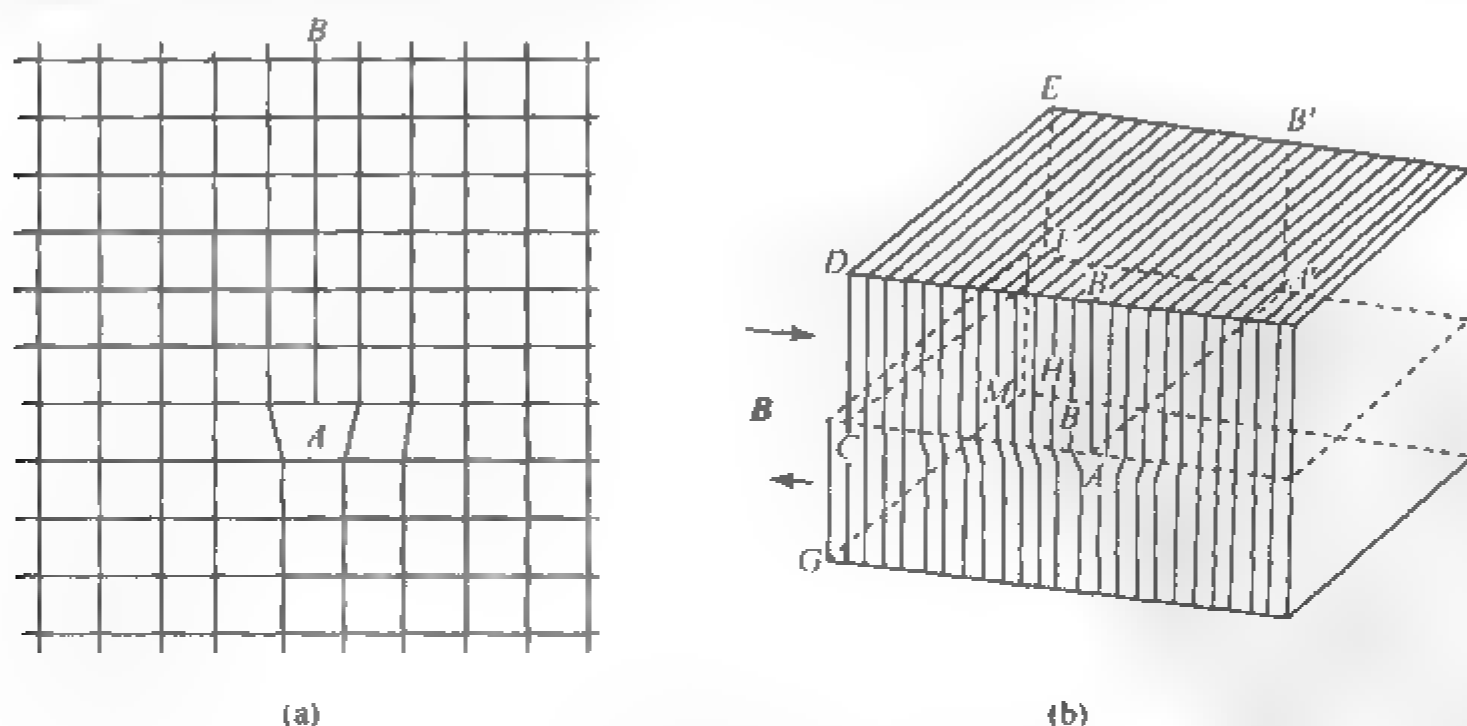


图6.5　刃型位错

（a）二维图；（b）三维图

图 6.6 为含 Na 的β-刚玉的高分辨晶体结构像，它显示了刃型位错特征。

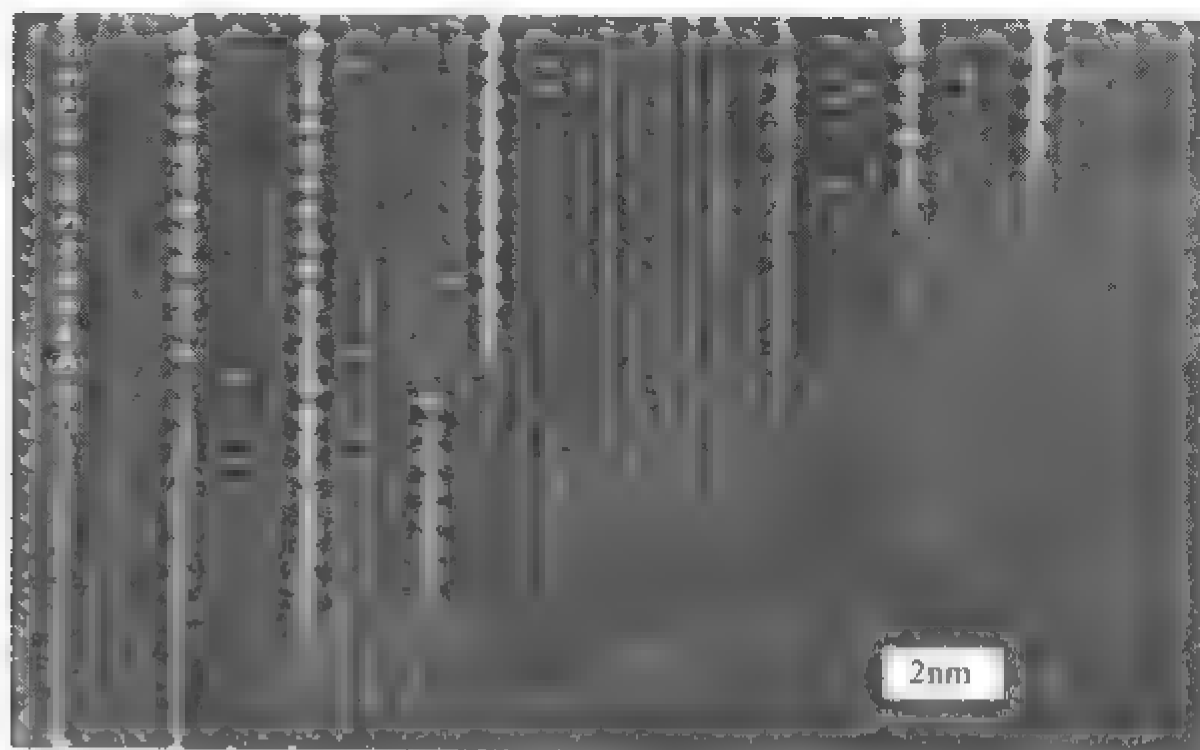


图 6.6　含 Na 的β-刚玉的高分辨晶体中的刃型位错（Smith，1986）

3.2　螺型位错

当在晶体上加上剪切力，使晶体上下部分沿一平面互相滑移，晶体中滑移部分的相交位错线是和滑移方向平行的，如图 6.7 所示。这种位错可以看成是推 *ABCD*、拉 *AEFG* 而造成的。通过 *AA'* 滑移线的每一平面都可以看成滑移面。很明显，在这种位错里，伯格斯矢量 ***B*** 平行于位错线，由于原来与位错线 *AA'* 垂直的平面变形而呈螺旋形，故称为螺型位错。图 6.8 为高温合金螺旋凹凸生长台阶，是左右螺型位错综合生长的结果。图 6.9 为白云母螺型位错生长所反映出来的晶面生长纹。

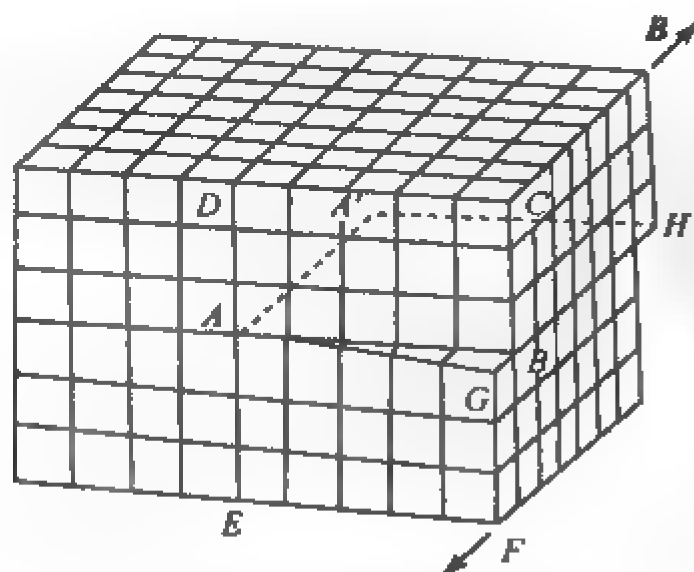


图 6.7　螺型位错三维示意图

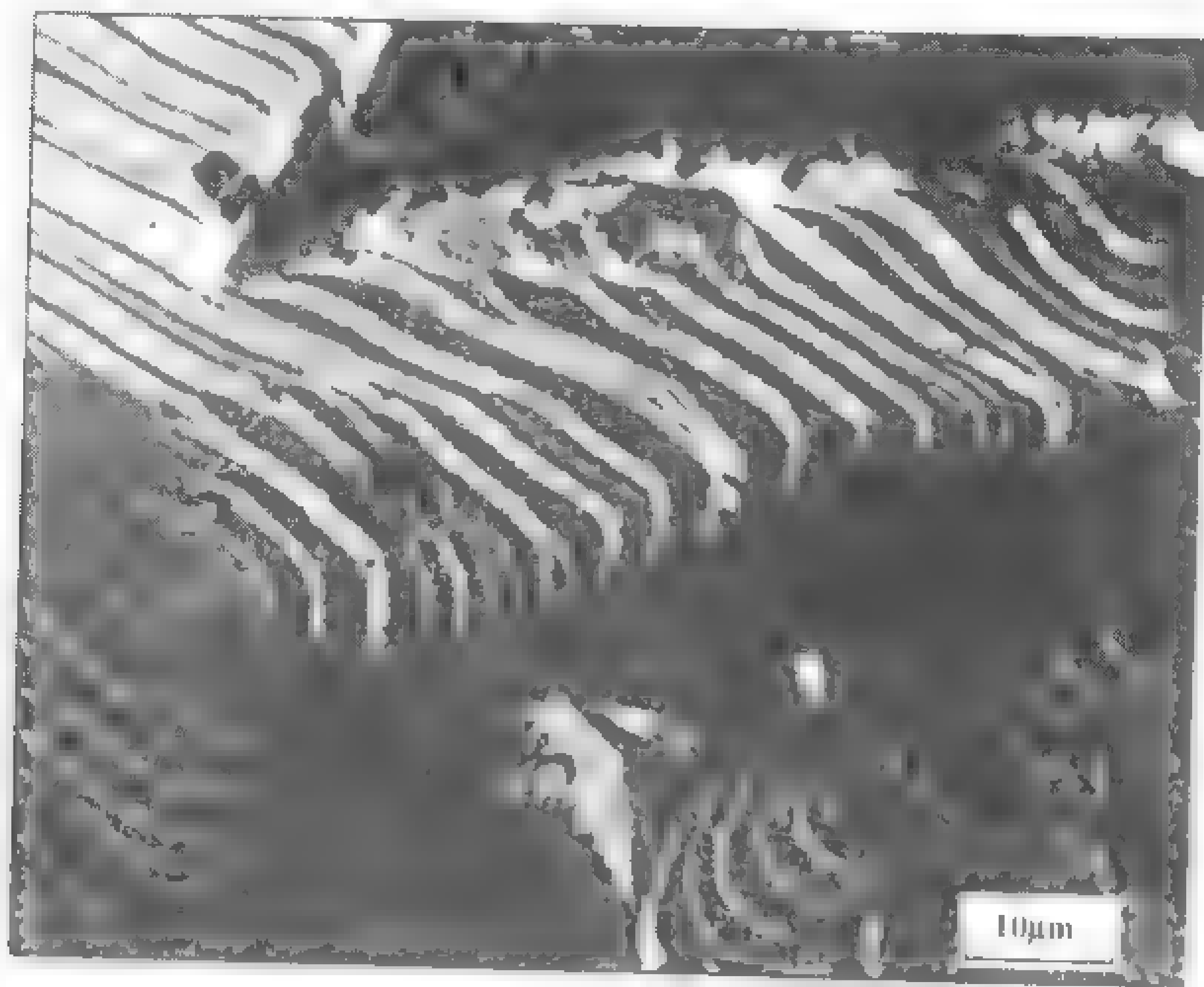


图 6.8　高温合金螺旋凹凸生长台阶 ×3000（李玉清摄）

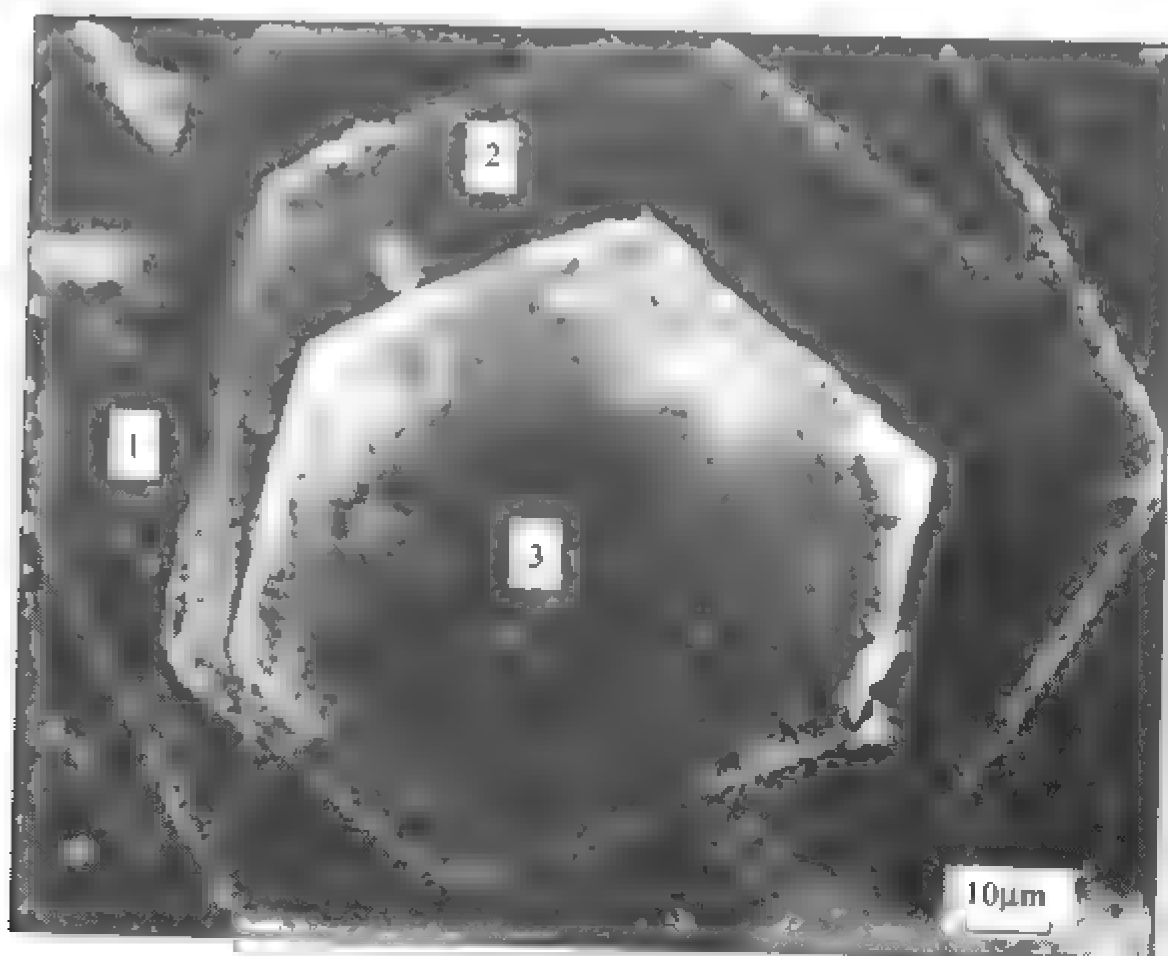


图 6.9　白云母螺旋生长纹 ×2400（陈敏中 1989 年摄）

3.3 混合型位错

除上述单纯位错外，实际晶体中还会出现刃型位错与螺型位错的混合型位错。在混合型位错中，伯格斯矢量 *B* 在垂直于和平行于位错线之间的各种位置上取向。图 6.10（a）、（b）分别为弯曲位错线 *EF* 的示意图和位错线周围原子排列的俯视图。在图中 *E* 处，位错线与滑移方向平行，是纯螺型位错；在 *F* 处，位错线与滑移方向垂直，是刃型位错。*EF* 线上，除 *E*、*F* 二处之外的部分，位错线与滑移方向既不平行又不垂直，属混合型位错，混合型位错的原子排列，如图 6.10（b）所示，介于螺型位错与刃型位错之间，它们可以分解为螺型位错和刃型位错。

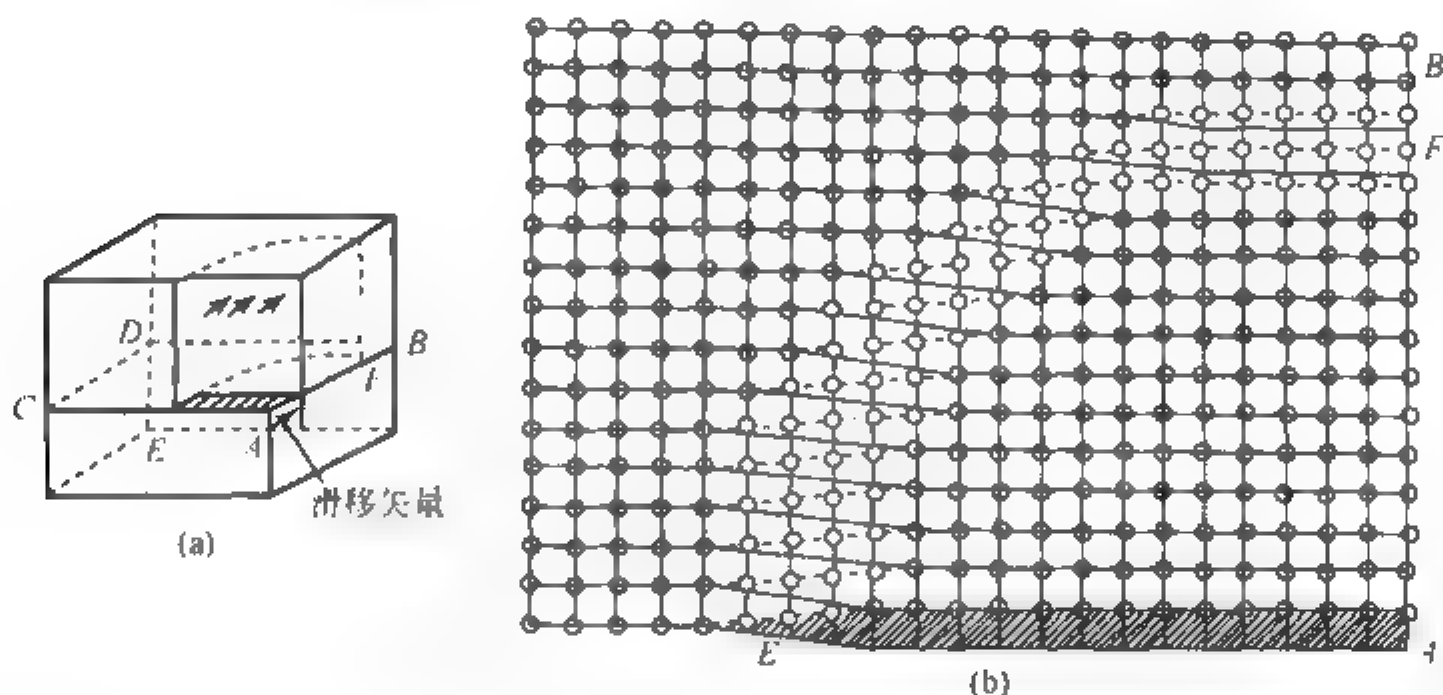


图 6.10 混合型位错

（a）弯曲位错线 *EF* 的示意图；（b）位错线周围原子排列的俯视图

3.4 伯格斯矢量

将含有位错的晶体与理想完整晶体进行比较，便能反映出这种错排的程度及其在晶体中的取向，这两者决定了位错的主要特性。用伯格斯矢量可表示位错特性，它是按以下步骤规定的：

（1）通常规定纸面的方向为位错线的正方向，用符号“ζ”表示。

（2）绕位错线沿完整的区域作右旋闭合回路，即以右手大拇指指向位错线的正向，回路方向按右螺旋关系确定，如图 6.11（a）和图 6.12（a）所示的逆时针方向。回路的每一步由一个原子连接相邻的原子，形成闭合的回路，称伯格斯回路。

(3) 在理想完整晶体中作同样的回路，却不能闭合，如图 6.11 (b) 和图 6.12 (b) 所示。

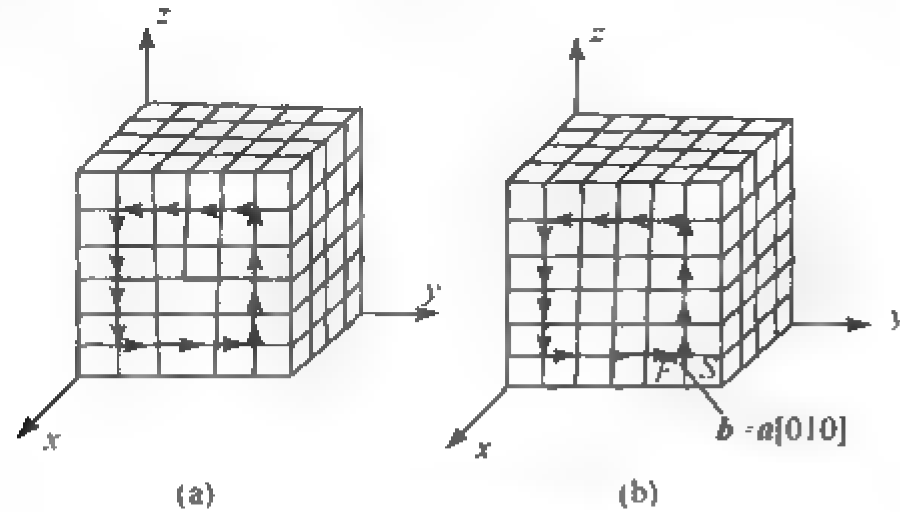


图 6.11　刃型位错的伯格斯回路

(a) 含刃型位错的晶体；(b) 完整晶体

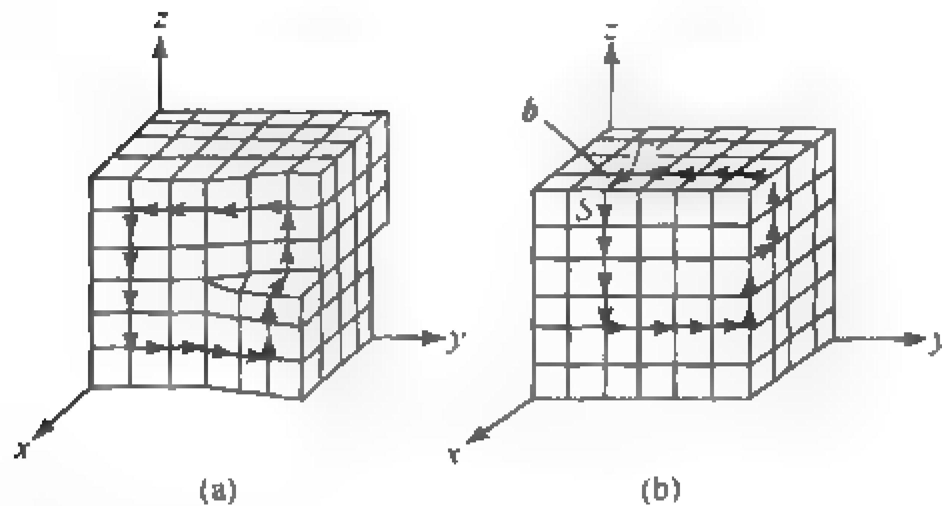


图 6.12　螺型位错的伯格斯回路

(a) 含螺型位错的晶体；(b) 完整晶体

(4) 由不闭合回路的终点 (F) 向始点 (S) 连接所得矢量，称为此位错线的伯格斯矢量，记为 $\boldsymbol{b}$。

上述伯格斯矢量的意义在于通过比较反映出位错周围点阵畸变的总积累（包括强度及取向）。位错可以定义为伯格斯矢量不为零的晶体缺陷。

从图 6.11 和图 6.12 可见，刃型位错的伯格斯矢量与位错线相垂直，而螺型位错的伯格斯矢量与位错线平行。

规定 $\boldsymbol{b}$ 与 $\boldsymbol{\zeta}$ 正向平行者为右螺型位错，$\boldsymbol{b}$ 与 $\boldsymbol{\zeta}$ 反向平行者为左螺型位错。

据此可以定义：

$$\text{刃型位错}\quad \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{\zeta}=0$$

$$\text{右螺型位错}\quad \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{\zeta}=b$$

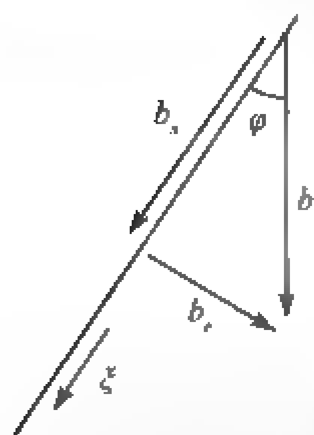


图 6.13 混合位错的伯格斯矢量

左螺型位错 $\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{\zeta}=-b$

混合型位错可分解，如图 6.13 所示。

螺型分量：

$$\boldsymbol{b}_s=(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{\zeta})\boldsymbol{\zeta};b_s=b\cos\varphi$$

刃型分量：

$$\boldsymbol{b}_e=[(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{\zeta})\cdot\boldsymbol{e}](\boldsymbol{\zeta}\times\boldsymbol{e});\ b_e=b\sin\varphi$$

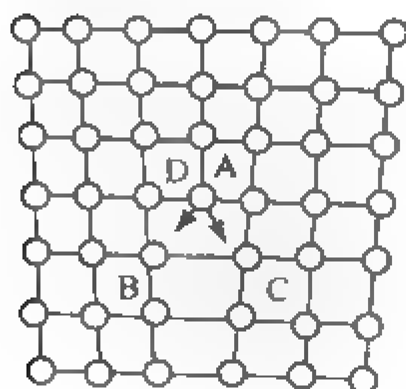
式中，$\boldsymbol{e}$ 是垂直于滑移面的单位矢量：

$$\boldsymbol{e}=\frac{\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{\zeta}}{|\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{\zeta}|}$$

3.5 位错的滑移和攀移

3.5.1 滑移

图 6.14 是垂直刃型位错的截面，A 原子的下面就是刃型位错通过的地方。它处在下一层原子平面中 B 和 C 中间，并受到 B 原子和 C 原子的吸引力，A 原子处于平衡状态。但是，当外界有一力使 A 原子向左有一个小的移动时，B 原子对 A 原子的吸引力将增加，而 C 原子对 A 原子的吸引力将变小。此时 A 原子受到向左的推力，并使位错向左移动一个距离。对于完整的晶体，如图 6.15 所示，若要使晶体中的 A 原子移动一个原子距离，需要克服 A 和 B、C 和 D、E 和 F 等一系列原子间的约束力，这种移动比有位错存在的晶体困难得多。



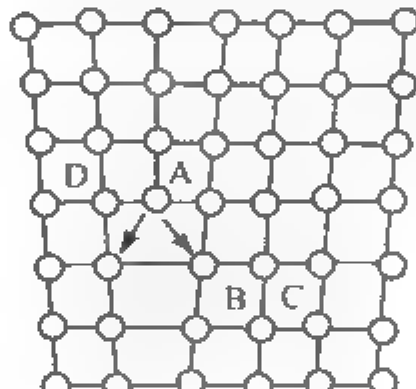


图 6.14 位错的滑移

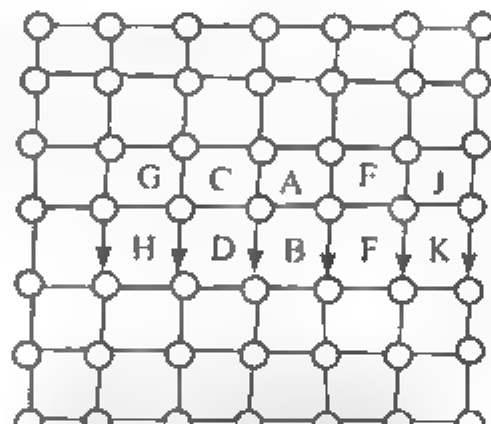


图 6.15 理想晶体的位移

3.5.2 攀移

在一定温度条件下，由于热运动，晶体结构中就会出现一定数量的空位和间隙原子。在刃型位错线处的一列原子也可以由于热运动发生滑移成为间隙原子或向填充空穴方向移动，如图 6.16 所示。或者在刃型位错线处，其他处的间隙原子移入而增添一列原子，使位错线向下移一个滑移面。这种位错运动称做攀移。

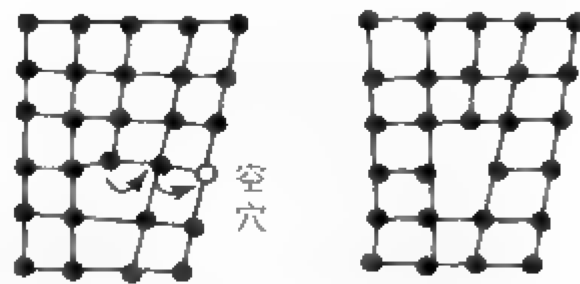


图6.16 位错的攀移运动

位错的滑移运动和攀移运动是性质完全不同的两种位错运动，前者与外力作用有关，而后者与晶体中空位和间隙原子数目有关。

3.6 位错的萌生

晶体在自身形成的过程中会萌生大量的位错，由于物理化学条件的复杂性，晶体中产生位错的途径也是各式各样的。

在凝固时，两相邻晶粒长大而发生碰撞及液流冲击等作用都会使表面产生长大台阶或发生位错排列。

熔体中生长的晶体在高温下存在大量空位，冷至室温时，过剩空位将聚集崩塌形成位错环。

晶体中存在的温度梯度及成分和结构的差异，往往会引起局部应力集中。当局部的高应力接近理论切变强度时，能萌发出位错。

在晶界和裂纹尖端处，常有局部应力集中，也会发生位错萌生过程。

4. 面 缺 陷

面缺陷是二维缺陷，主要包括各种界面、晶面、堆垛层错及孪晶等。

4.1 小晶粒界面

单晶晶体一般也不是理想晶体，而是由许多结合得并不十分严密的微小晶粒构成的聚集体。这些晶粒边长约 10^{-3}cm，晶粒和晶粒之间不是公共面，而是公共棱，互相之间仅仅是以数秒到 (1/2)°的微小角度倾斜着，可以认为各晶粒互相取向基本上是平行的。单晶在生长过程中受热或机械应力或表面张力作用，形成“镶嵌构造”。很明显，这种构造也是一种缺陷，但与线缺陷不同，它可以看成由许多刃型位错排列汇集成一个平面，称“镶嵌界面缺陷”或“小角度晶界”。图6.17 表示界面处质点排列着一系列刃型位错。相邻的同号位错间距是 $D=\frac{b}{\theta}$（b 是伯格斯矢量的大小，θ 是一个小的旋转角）。

同样一颗晶粒绕垂直晶粒界面的轴旋转微小角度，也能形成螺型位错构成的

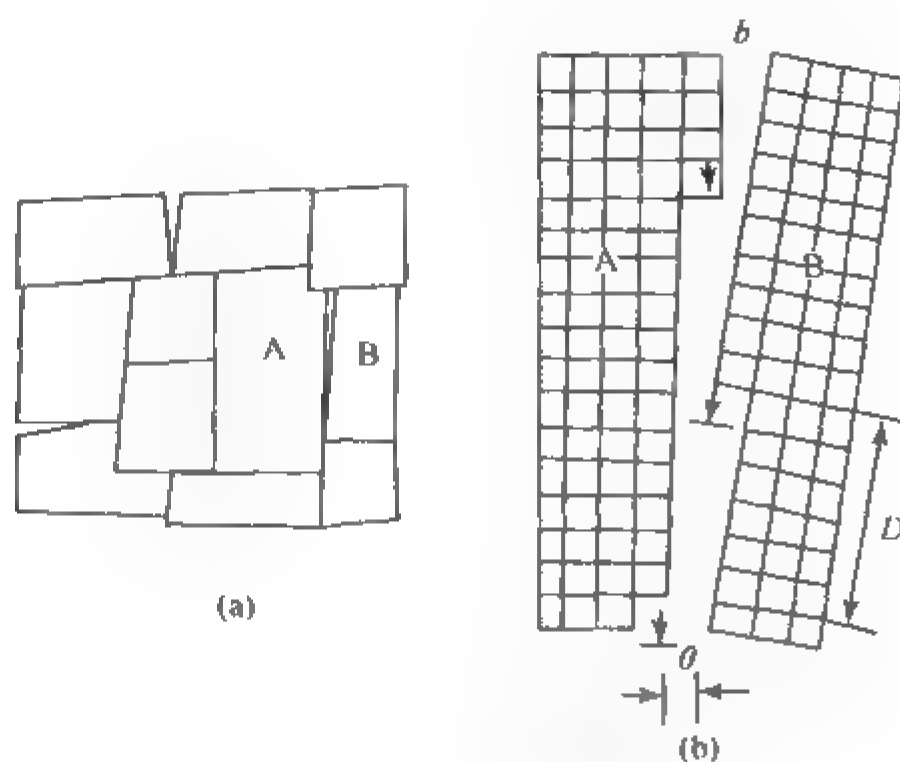


图 6.17 小角度晶界

扭转小角度的晶界。

4.2 孪晶

晶体中还有两类重要的面缺陷，这就是常说的孪晶和堆垛层错。

两个或两个以上的同种晶体，彼此之间的层错按一定的对称关系相互联系成确定的结晶学关系，那么这种复合晶体就叫做孪晶。孪晶个体之间的对称关系可通过反映、旋转或反伸操作来实现。借助对称操作，可使孪晶个体彼此重合和平行。根据对称关系，可将孪晶分为两种基本类型：接触孪晶和穿插孪晶。

4.2.1 接触孪晶

在接触孪晶中，两个孪晶个体之间以简单的平面相接触，两部分的取向对于它们的公共点阵平面成反映关系。接触孪晶按孪晶个体接触多少、方位可分为简单孪晶、多重孪晶和环状孪晶，如图6.18（a）、（b）、（c）所示。图6.19 为氧化镍

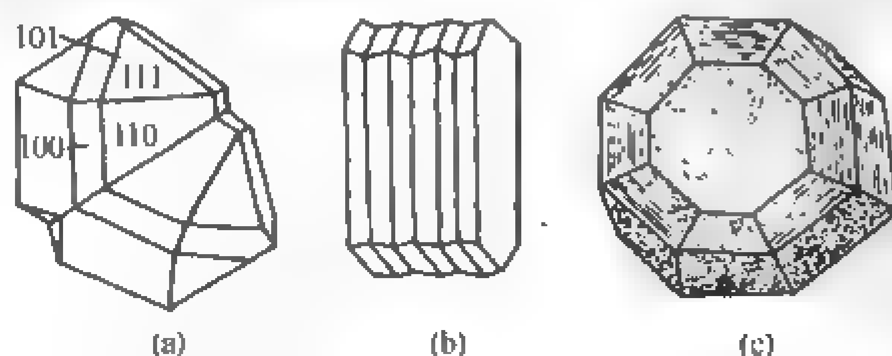


图 6.18 接触孪晶的三种不同类型

（a）简单孪晶；（b）钠长石多重孪晶；（c）环状孪晶

孪晶颗粒垂直于［001］的孪晶结合的高分辨结构像。斜长石中有许多类型的孪晶，如聚片多重孪晶、卡钠复合聚片孪晶等，图 6.20 为钠长石的聚片多重孪晶。

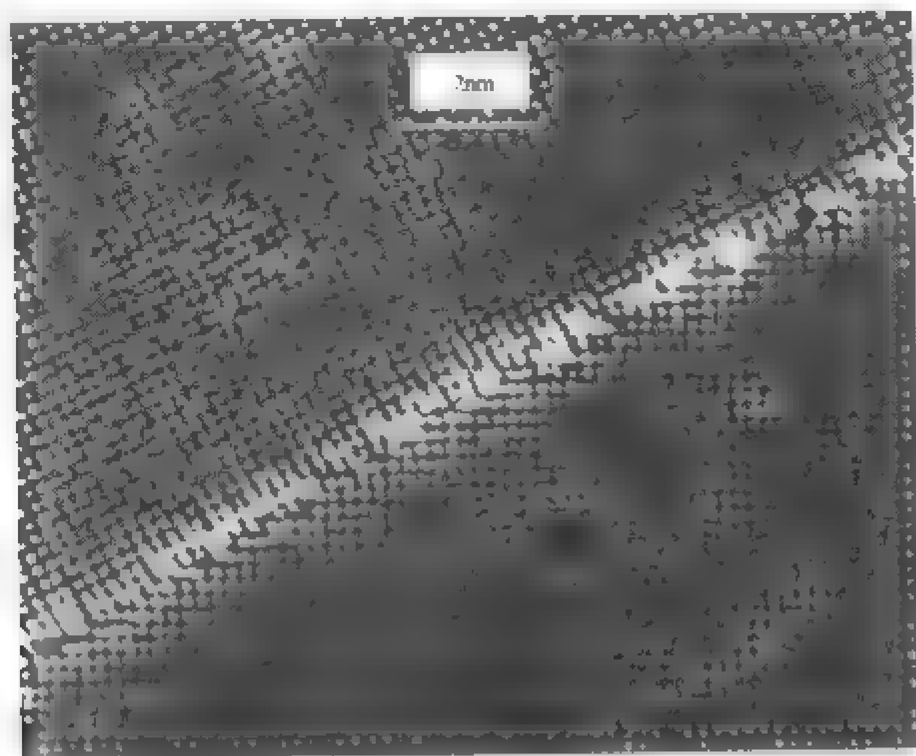


图 6.19　氧化镍孪晶界面的高分辨结构像［001］投影（Smith，1986）

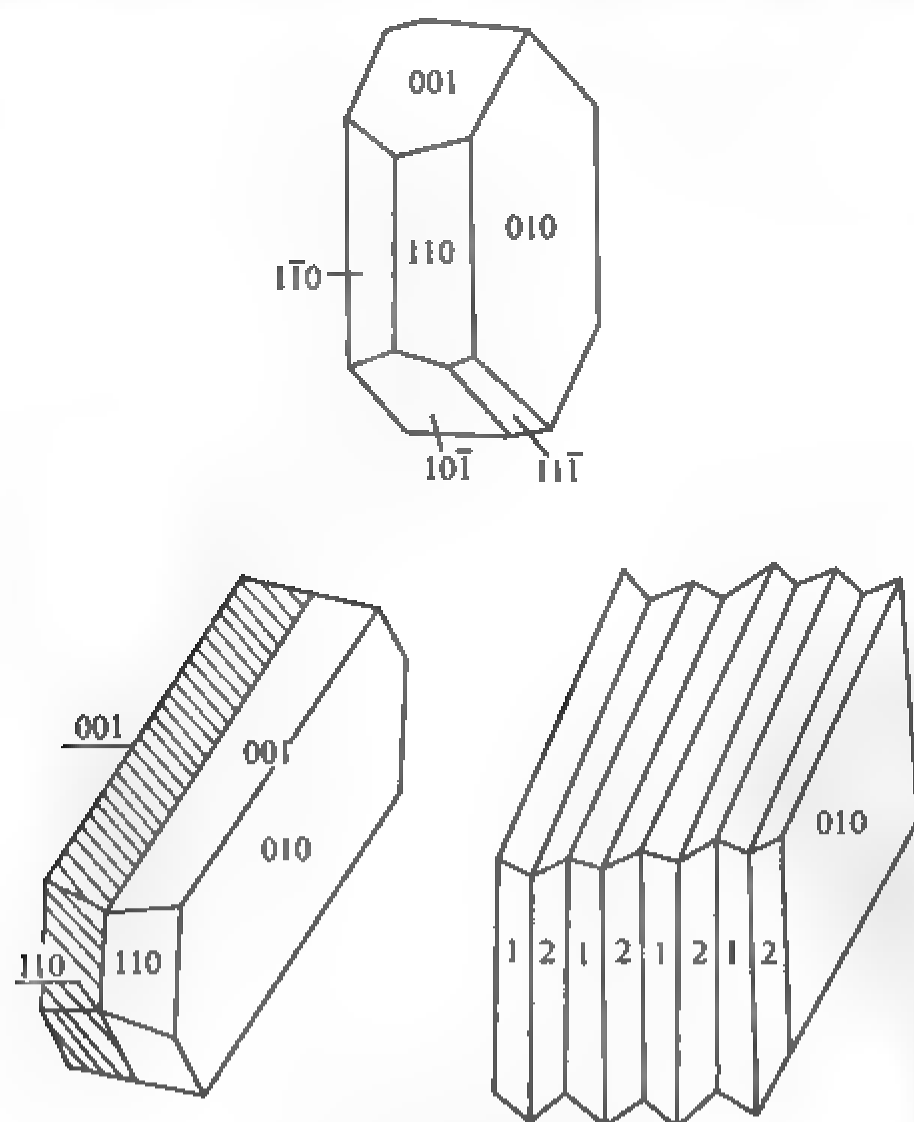


图 6.20　钠长石的聚片多重孪晶

4.2.2　穿插孪晶

相同晶体的个体互相穿插而形成的孪晶称为穿插孪晶。在这些孪晶中，成孪晶的部分沿着某个结晶学方向呈旋转关系。图6.21为十字石的晶体和不同形式的穿插孪晶。穿插孪晶的晶轴垂直于（111），孪晶面平行于（111）；穿插孪晶（铁十字）的孪晶轴垂直于（110），孪晶面平行于（110）。图6.22（a）、（b）为正长石孪晶。

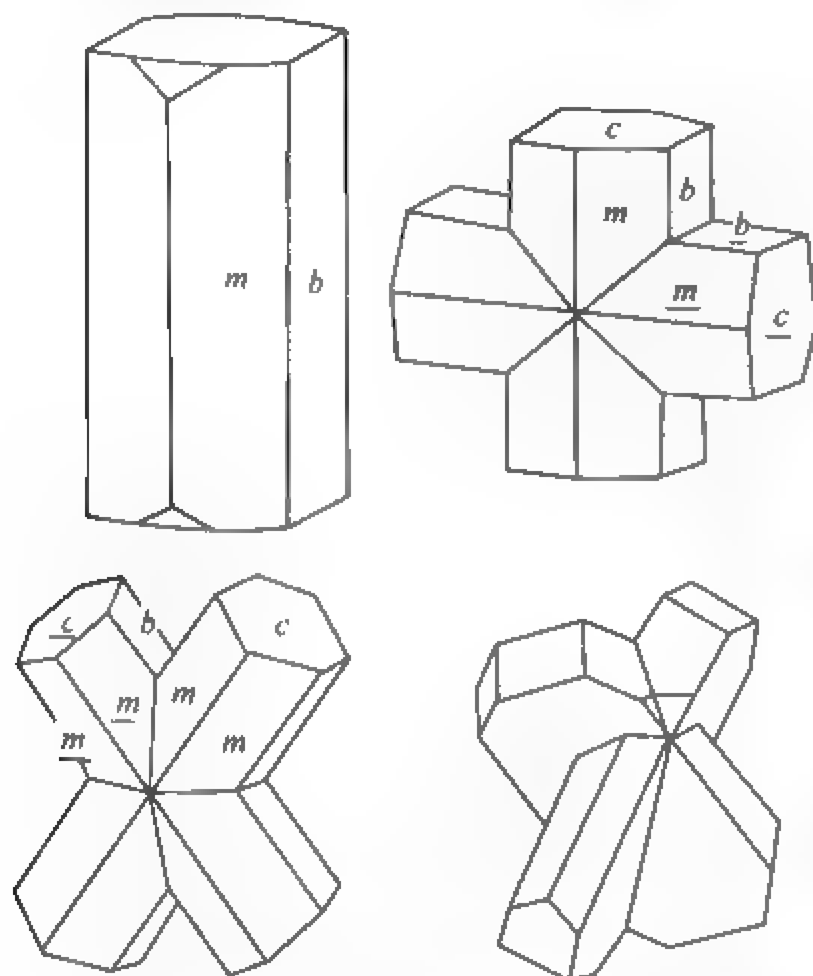


图6.21　十字石的晶体和不同形式的穿插孪晶

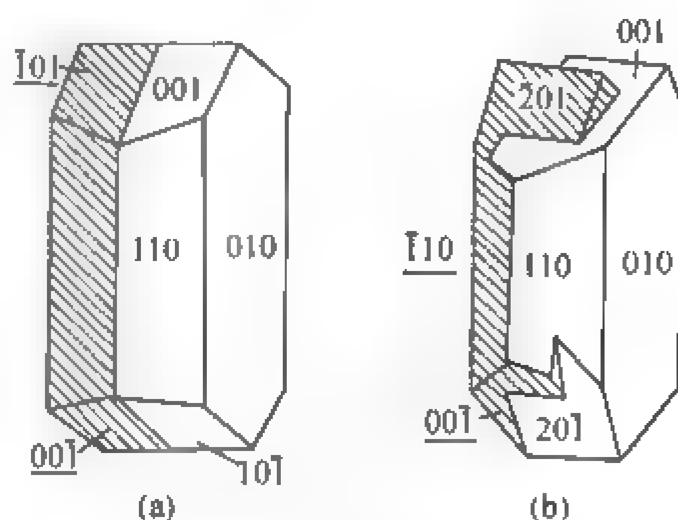


图6.22　正长石孪晶

4.2.3　孪晶的形成方式

1）在晶体生长过程中形成

孪晶可以由孪晶芽发育而成，也可以由小晶体按形成孪晶位置相互连生而成，还可以由质点按形成孪晶位置沉积在较大的晶体上形成。

2）在同质多相转变过程中形成

如 SiO_2 的高温变体β-石英（六方晶系）的单晶转变为低温变体α-石英（三方晶系）时，经常可以形成孪晶，如图6.23所示。

3）由机械作用形成

一些晶体在机械作用下，晶体一部分沿着一定面网滑动而形成孪晶。如方解石、白云石在机械力的作用下，晶体的一部分沿（01$\bar{1}$2）或（02$\bar{2}$1）面网滑动

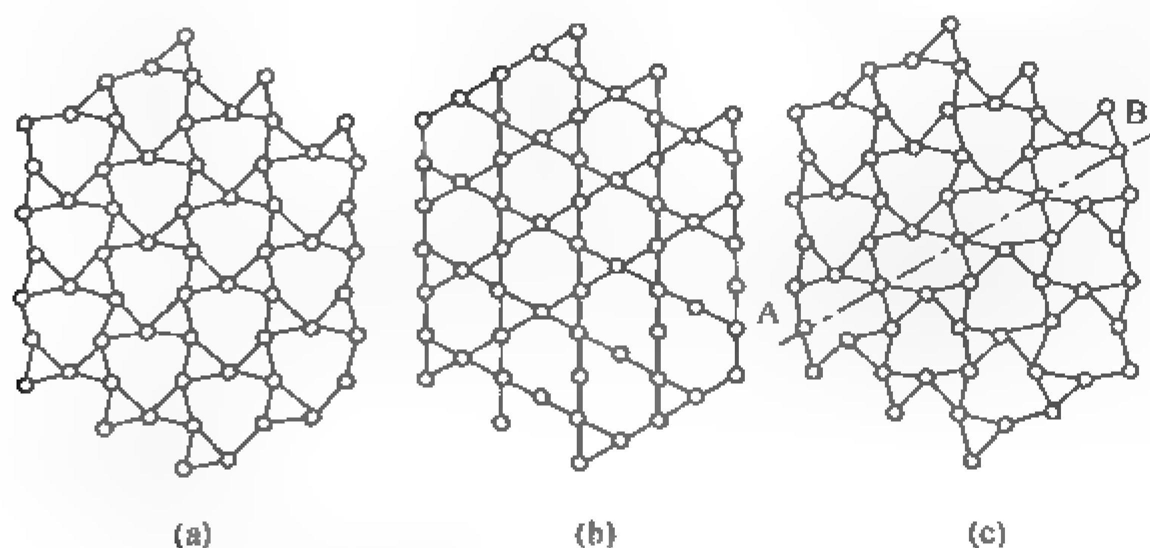


图 6.23　不同石英的结构示意图

（a）α-石英；（b）β-石英；（c）道芬孪晶

而形成多重孪晶，如图 6.24 所示。

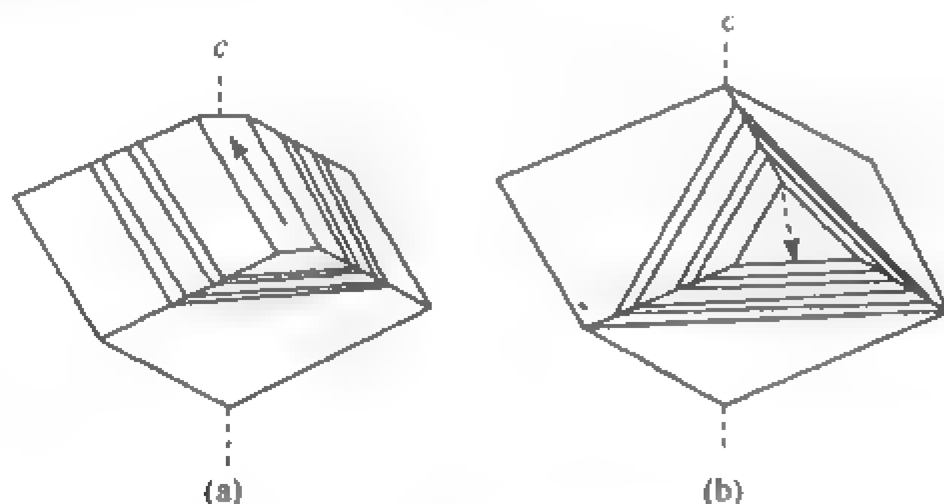


图 6.24　矿物中的滑移孪晶

（a）方解石的滑移孪晶；（b）白云石的滑移孪晶

4.3　堆垛层错、多型性

一个理想的晶体结构可以通过许多层的堆垛建造而成，如果在堆积过程中偶尔有的层面不按规定方式来堆积，那么具有对称性的晶体结构中层面之间就会产生面缺陷，这种缺陷称为堆垛层错。它比晶粒间界的能量低。

在晶体结构中，质点之间趋向于尽可能地相互靠近，以达到晶体内能最小，处于稳定状态，这种结构具有最紧密堆积的特点。在离子键和金属键的晶体中，用球体最紧密堆积的观点来进行分析是合适的。

最紧密堆积有两种基本方式：①立方最紧密堆积，表示为…ABCABC…；②六方最紧密堆积，表示为…ABAB…，如图 6.25 所示。在 N 个球的最紧密堆积结构中，有 N 个八面体空隙、$2N$ 个四面体空隙。等大球的最紧密堆积，大球一般代表大半径的阴离子，而八面体或四面体空隙常充填不同种类的阳离子。

(a)　(b)　(c)

(d)　(e)　(f)

图 6.25　最紧密堆积两种方式

立方最紧密堆积：(a)、(b) 球堆积的方式，(c) 球中心的分布，(d) 立方面心格子，

六方最紧密堆积：(e) 球堆积的方式，(f) 球中心的分布（与六方底心格子相当）

○为 A 层球中心；×为 B 层球中心

为了讨论方便，可以用 A、B、C 的堆垛变化来分析不同类型的堆垛层错。如果用△表示 AB、BC、CA，用▽表示 BA、CB、AC，那么立方最紧密堆积可用…△△△…表示，六方最紧密堆积则可用…△▽△▽…表示，如图 6.26 所示。

(a)　(b)

图 6.26　立方最紧密堆积（a）和六方最紧密堆积（b）

1）缺失层

它指的是在基本堆积层中抽出了一层。如 ABCA BABC 中，BA 之间少了一层 C，也可以表示为△△△△▽△△。这种堆垛层错由于能量变化很少，因此相当容易发生，如图 6.27（b）所示。

2）增加层

它指的是在基本堆积层中插入一层。如 ABCA BACABC 中，BC 之间多了一

层A，可表示为△△△△▽△△△。这种堆垛层错与缺失层引起的堆垛层错相似，如图6.27（c）所示。

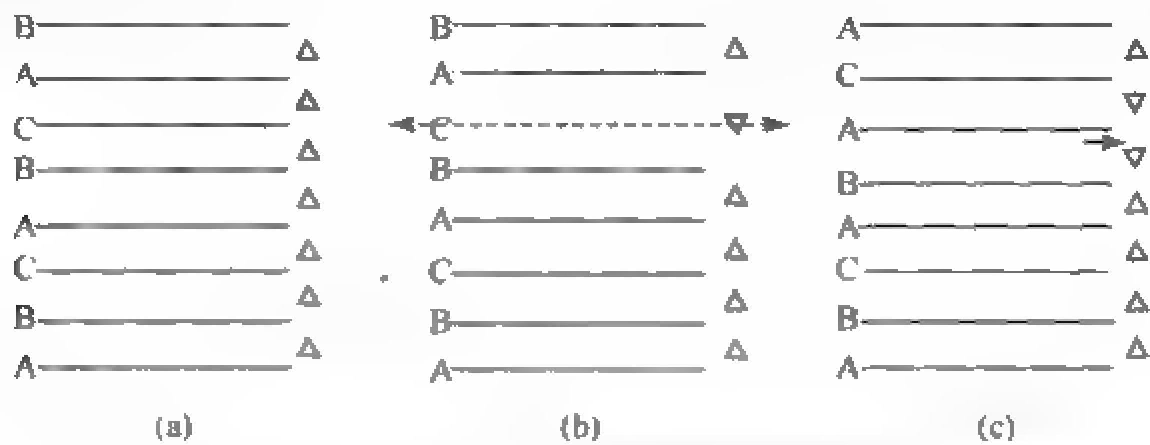


图6.27　面心立方晶体结构的堆积示意图

（a）正常堆积原子序；（b）抽出一层层序；（c）插入一层层序

3）层移动、层转动

白云母属于层状结构硅酸盐矿物，其晶体结构中的结构单元层由上下相对的两层硅（铝）氧四面体层、中间夹层镁（或铝）及氢氧八面体层所共同组成。$(Si,Al)O_4$ 四面体以角顶相连成六方网层，活性氧朝向一边，OH位于六方网层的中央。两层六方网层活性氧相对，并沿［100］方向位移堆积矢量 $a/3$（约0.17 nm），使两层的活性氧和OH呈最紧密堆积，如图6.28（a）所示。结构单元层之间由大阳离子连接，如图6.28（b）所示。

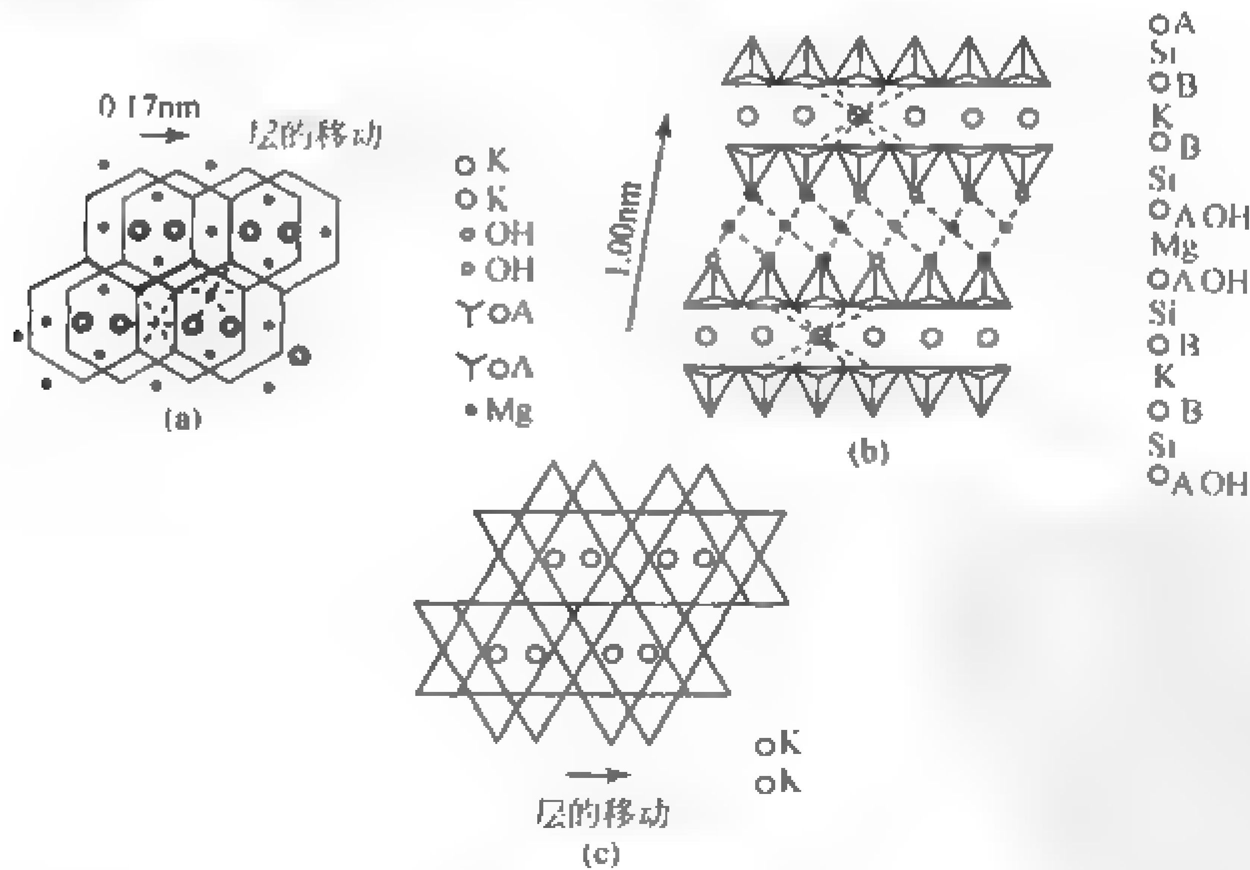


图6.28　云母的结构

（a）云母$(Si,Al)O_4$双层（001）的投影，◎表示K与OH的投影相互重叠；（b）云母$(Si,Al)O_4$双层与一部分邻接层在（010）投影，活性氧O与OH的投影相互重叠；（c）用K和基氧原子所表示的理想云母层的投影

当在第一个结构单元层之上堆积第二结构单元层时，后者底部硅（铝）氧四面体层的六方网格与前者上部的同样网格在位置上正好上下对准，但第二个结构单元层堆积矢量方向可以呈0°、60°、90°、120°、180°、240°、300°的转动而形成云母多型，共6种云母多型变体，见图6.29。表6.1列出了多型的基本参数。

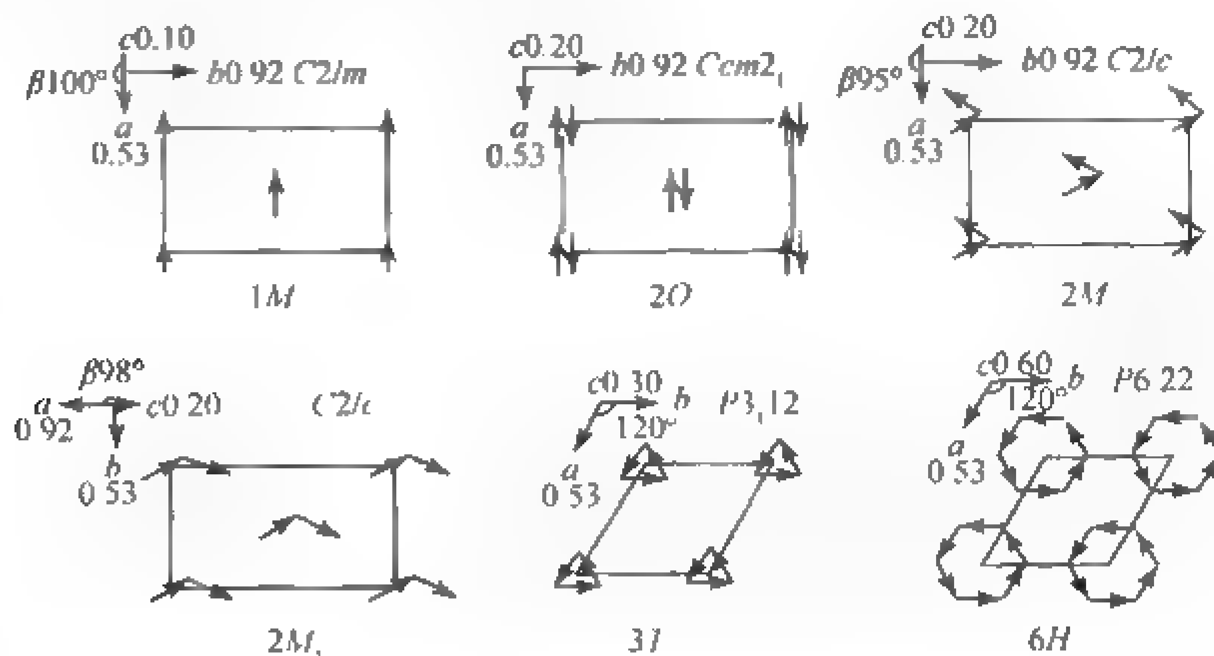


图6.29 云母的六种简单多型

箭头表示层的堆积矢量，实线表示单位晶胞内结构层的位移矢量，虚线表示邻近晶胞结构层的位移矢量；单位晶胞用细线划出

表6.1 云母简单多型的晶胞参数

多型	对称	层数	a_0/nm	b_0/nm	c_0/nm	β	空间群
$1M$	单斜	1	0.53	0.92	1.0	100°	$C2/m$ 或 Cm
$2M_1$	单斜	2	0.53	0.92	2.0	95°	$C2/c$
$3M_2$	单斜	2	0.92	0.53	2.0	98°	$C2/c$
$2O$	斜方	2	0.53	0.92	2.0	90°	$Ccm2$
$3T$	三方	3	0.53	—	3.0		$P3_112$ 或 $P3_212$
$6H$	六方	6	0.53	—	6.0		$P6_122$ 或 $P6_522$

4）多型性

多型是一种一维的特殊类型的同质多象。多型的各种变体中存在着相同的单位层，但由于单位层堆垛层错，形成不同的堆积层序。很明显，多型的各种变体仅以堆积层的重复周期不同相区别。

从堆垛层错理论分析，对于同一物质的各个多型变体来说，由于它们晶体内部的结构单元层都是相同的，只是单元层的堆垛顺序有所不同，因此，各变体的

化学成分相同或近似。各变体晶体结构在平行于层内的两个方向上，晶胞参数相等或有一定对应关系；而在垂直于层的方向上，各变体的晶胞高度均应等于某一公因子的整数倍。这里公因子值取决于单独一层结构单元层的高度，而整数值则为单位晶胞中结构单元层的数目。由于单元层的堆垛顺序不同，常会导致结构的对称、点群、空间群的改变。

多型的形成只是一种生长现象，它们在热力学稳定性方面没有明显差异，不同的多型具有极为相近的内能。常可以见到不同的多型共存于同一晶块中，形成三维的定向连生。

5. 晶体表面和界面

任何一实际晶体都是有限的，在自形、半自形晶体上存在晶面，在他形晶中都存在一种晶体与另一种晶体的相界面。晶体表面是指晶体与气体或液体的分界面，晶体相界面则是指试样中成分、结构不同的两相之间的界面。

晶体的边缘部分（包括晶体表面、晶体之间界面）与晶体内部相比有许多不同特点，下面分别加以说明。

5.1 晶体表面

1）晶体表面结构与晶体内部是不同的

由于表面是一层原子排列的终止面，另一侧又无固体中原子键相结合，故能量相对较高。同时，表面原子可沿垂直晶面方向位移，发生收缩膨胀和原子排列的高低不平，比较容易出现空位。晶体表面点阵结构是不理想的。

2）晶体表面成分与晶体内部是不同的

这些差异表现在晶体表面成分偏析，表面对外来原子或分子的吸附及这两者之间的相互作用。

晶体表面的结构和成分的特殊性决定了表面特性。研究晶体表面特性对讨论晶体形成、物理化学环境、矿物成因有重要意义。

5.2 不同晶体相之间的界面

1）两种晶体相之间的界面结构与它们晶体内部的结构有着较大的差异

由于物相界面是两种不同结构物相的交界面，其结构也受到两相结构的限制，是两种结构在局部层内调整的结果。这种界面结构及附近结构是极其复杂的，它是两种物相结构和它们调整后的结构交错出现的区域。如果两相之间关系充分调整，往往在界面一定区域形成新的物相。在界面附近，比较容易形成各种

缺陷。

2）两种晶体相之间的界面成分与它们晶体内部的成分是不相同的。

两种物相的成分之间相互渗透、交代。形成界面区域的成分与两种物相成分有关，但又不完全相同，界面区域常包含其他一些杂质物相。

图 6.30 为 JEOL 4000EX 透射电子显微镜下拍摄的硅－蓝宝石晶界横截面高分辨透射电子显微像，单晶硅的［110］平行于光轴。单晶硅与蓝宝石界面微区成分、结构都发生了明显变化。

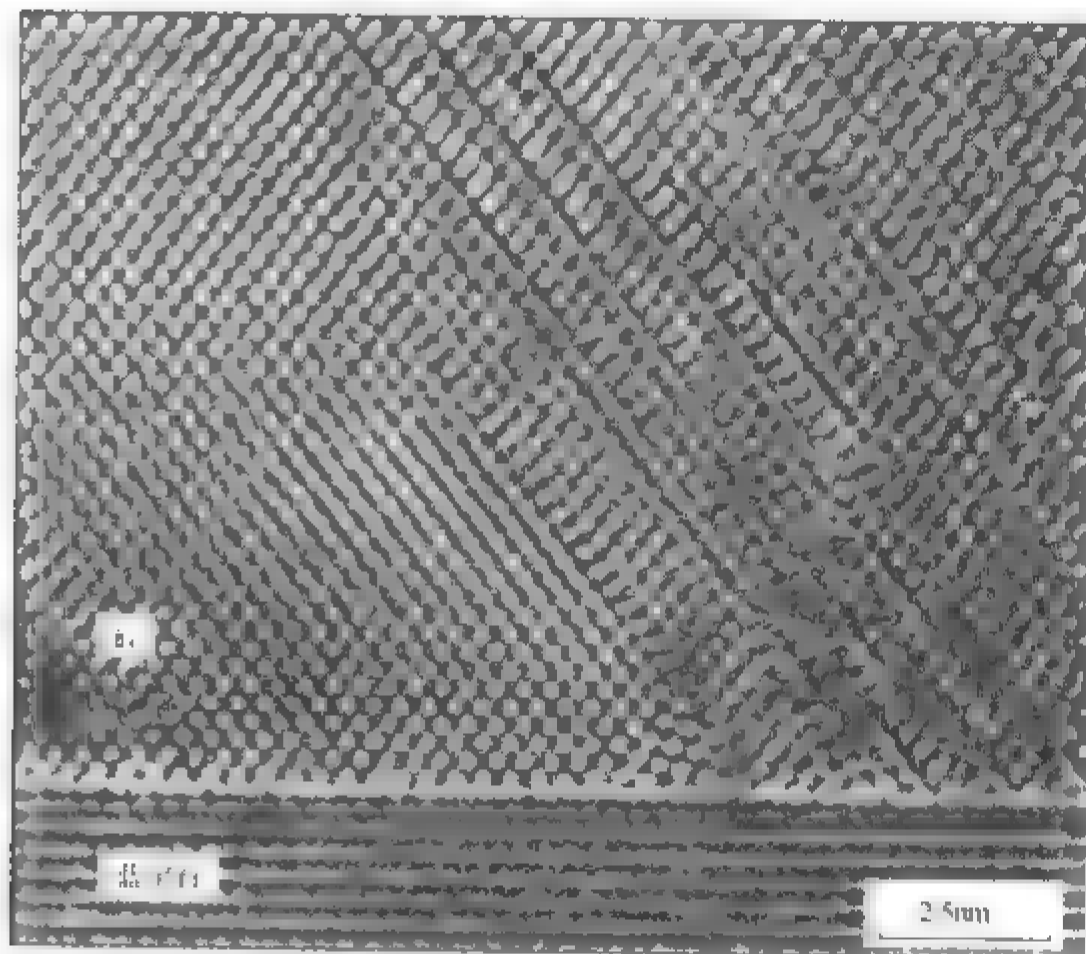


图 6.30　硅－蓝宝石晶界横截面的高分辨透射电子显微像（Smith，1986）

对不同矿物相之间界面的研究，对讨论矿物形成条件、岩石物理化学变化、交代蚀变特点、矿床成因类型都有着极为重要的意义。

6. 晶体缺陷的研究方法

晶体缺陷的观察研究始于 20 世纪 50 年代。大量的实验事实和研究结果表明，晶体中缺陷不仅普遍存在，而且十分复杂。

目前，观测研究晶体缺陷的技术方法已有多种，基本原理都是利用缺陷造成晶体内一些局部区域畸变的特性，采用适当的化学或物理的方法显示它，从而进行观察分析、研究讨论。常用的方法有：

（1）肉眼观察。
（2）光学显微镜的观察研究、浸蚀坑法。
（3）扫描电子显微镜观察研究。
（4）X 线分析研究。
（5）透射电子显微镜衍衬像和电子衍射分析研究。
（6）高分辨透射电子显微镜分析。
（7）俄歇电子显微镜分析。
（8）扫描隧道显微镜分析。
（9）原子力显微镜分析。
上述主要方法原理及应用请参看有关文献。

第七章　准晶体学基础

1. 群论基础

群论是研究系统对称性的十分有效的数学工具，是凝聚态物理方面研究生的必修课，近年来又被广泛应用于材料科学、结构化学以及矿物学等领域的研究中。

1.1　群的定义及基本概念

1）定义

群是有限或无限个数学对象（称为元或元素）a，b，c…的集合 $\{a, b, c\cdots\}$，其中有一个与次序有关的结合方法（称为群的乘法），能从集合中任取两个元 a、b，得出确定的元 c（记为 $ab=c$），若能满足下列四个条件，则这个集合称为群，用 G 表示，集合中的元称为群元。

①封闭性：集合中任意两个元的乘积（包括自身相乘）都在此集合之内；②结合律成立：$a(bc)=(ab)c$；③单位元存在：集合中存在单位元 e，使集合中的任意元 a 有 $ea=ae=a$；④集合中每一个元 a 有逆元 a^{-1} 存在，满足 $a^{-1}a=aa^{-1}=e$。

2）群的基本概念

（1）群的阶。若一个群内互不相同的群元的个数有限，则称为有限群，否则就是无限群。有限群中互不相同的群元的个数称为该群的阶。

（2）群的乘法。群的乘法是将集合中的任意两个群元构成唯一的另一个群元的一种结合方法，所以，群乘不一定满足交换律，即 $\forall a_i$，$a_j \in G$，$a_ia_j=a_ja_i$ 不一定成立。如果上式成立，则这个群就称为交换群或阿贝尔群。

（3）生成元。由群 G 的一个最小的群元的集合（如 c，d…）及其乘法关系，就可以构造出一个群。这个最小的群元的集合中的元就称为群 G 的生成元，它们之间的乘法关系称为生成关系。群的生成元的选择不是唯一的，同一个群可以取各种不同的生成元。

（4）循环群。仅有一个生成元的群称为循环群，即循环群的所有群元可以由群中某一个群元的幂来产生。显然，循环群都是交换群（阿贝尔群）。

3）常见的群

作为纯数学的群，群元可以是任何客体，群乘也可以任意规定。

（1）全部整数的集合，群乘为代数的加法。该集合构成了一个群。另外，由于整数的个数为无穷，加法还满足交换律，所以，该集合构成的是无限的阿贝尔群（交换群）。

（2）满足行列式 $\det A \neq 0$ 的全部 $n \times n$ 矩阵的集合，取矩阵乘法（矩阵乘法并不一定满足交换律）为群乘，则该集合构成群。

满足行列式 $\det A = \pm 1$ 的全部 $n \times n$ 矩阵的集合构成群。

满足行列式 $\det A = 1$ 的全部 $n \times n$ 矩阵的集合构成群。

（3）由对称操作的集合构成的群称做对称群，相继的两个操作定义为群乘，即 $\boldsymbol{ab}$ 定义为先进行 $\boldsymbol{b}$ 操作，接着进行 $\boldsymbol{a}$ 操作。

图 7.1 所对应的点对称操作的集合构成点群分别是 $3 = \{1, 3^+, 3^-\}$。其中，3^+（或 3^-）是绕过图形重心且垂直于图平面的转轴逆（或顺）时针旋转 120°的旋转操作。

在晶体学中，常见的群是对称群（包括点群及空间群）和线性变换矩阵群。

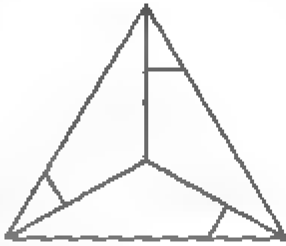


图 7.1　3 次对称图

4）群的乘法表

对于有限群，群元数目有限，可以把群元的乘积全部排列出来，构成一个表，称为群的乘法表，或简称群表。给出群的乘法表就完全给定了一个群。

为了便于表述，在群元的乘积式 $\boldsymbol{ab} = \boldsymbol{c}$ 中，称 $\boldsymbol{a}$ 为左乘元，$\boldsymbol{b}$ 为右乘元，$\boldsymbol{c}$ 为乘积元。群的乘法表由下述方法构建：如表 7.1 所示，在表的最左边一列，把全部群元列出来，作为左乘元；在表的最上边一行，把全部群元列出来，作为右乘元。左（右）乘元中单位元总是排在第一位，其余群元的排列次序没有硬性规定，一般以便于推导和填写来排序。若群的阶为 r，则表的乘积元区有 $r \times r$ 格，每一格填入它所在行最左边一列的群元（左乘元 $\boldsymbol{a}$）和它所在列最上边一行的群元（右乘元 $\boldsymbol{b}$）的乘积元 $\boldsymbol{ab} = \boldsymbol{c}$。

表 7.1　群的乘法表的结构

	右乘元行			
左乘元列	乘			
		积		
			元	
				区

以点群 $3=\{1, 3^+, 3^-\}$ 为例，其乘法表见表7.2。

乘法表乘积元区的每一行（或列）都包含了全部群元，不会有重复的群元。

由于单位元总排在左（右）乘元的第一位，所以乘法表乘积元区的第一行与右乘元行相同，第一列与左乘元列相同（表7.2）。当群的乘法表比较大时，往往省略掉左乘元列和右乘元行（潘兆橹，1957），如表7.3所示。

表7.2 点群3的乘法表

	1	3	3
1	1	3	3
3	3	3	1
3	3	1	3

表7.3 点群3的乘法表（简化形式）

1	3	3
3	3	1
3	1	3

5）同构群

有两个群 $G=\{a, b, c\cdots\}$ 及 $G'=\{a', b', c'\cdots\}$，如果它们的群元之间存在一一对应关系，即 $a\leftrightarrow a'$，$b\leftrightarrow b'\cdots$，在各自群的乘法的定义之下，若 $ab=c$ 时，有 $a'b'=c'$ 对一切群元成立，则这两个群是同构群。

在某一个特定的坐标系中，每一个对称操作，都与一个线性变换矩阵一一对应，所以，点群和与之相对应的线性变换矩阵群同构。

互相同构的群，它们群的性质完全相同。互相同构的有限群，它们的阶必然相同，且具有相同的乘法表。

1.2 共轭元和类

1）共轭元

若群 G 中存在一个群元 x，使得群中的群元 a、b 满足 $b=xax^{-1}$，则称 b 与 a 共轭。

对于对称操作群而言，共轭元就是相似操作；对于矩阵群而言，共轭元就是相似矩阵。互为相似的矩阵之间有两个不变量：行列式 $\det\boldsymbol{W}$ 与迹 $\mathrm{tr}\boldsymbol{W}$（主对角线上矩阵元之和）。由此可以证明，点操作矩阵的行列式 $\det\boldsymbol{W}$ 与迹 $\mathrm{tr}\boldsymbol{W}$ 都不随坐标系的选取而变。

2）类群

G 中相互共轭的群元的集合称为 G 的一个共轭类，简称类。类的一些性质：

① 单位元自成一类；

② 群中没有任何一个群元是属于两个不同的类的，即不同的类中没有共同的群元；

③ 交换群（阿贝尔群）每个群元自成一类；

④ 对于含有转动操作的群，转角相同而转轴可由群中的群元转成一致的，属同一类；

⑤ 对于矩阵群，同一类中的各群元互为相似矩阵，因此，同类中各群元具有相同的行列式 det$\boldsymbol{W}$ 和相同的迹 tr$\boldsymbol{W}$。

1.3　子群

1）子群与母群

群 $\boldsymbol{G}$ 的子集 $\boldsymbol{H}$，若在相同的群乘定义下，也满足群的四个条件，则 $\boldsymbol{H}$ 称做 $\boldsymbol{G}$ 的子群，而 $\boldsymbol{G}$ 则称做 $\boldsymbol{H}$ 的母群。

不含单位元的子集肯定不是子群。

若群 $\boldsymbol{G}$ 的阶为 q，子群 $\boldsymbol{H}$ 的阶为 r，则两者的比值 $d = q/r$ 称为子群 $\boldsymbol{H}$ 的指数。

群 $\boldsymbol{G}$ 中任何一个群元 g 的幂次的集合构成 $\boldsymbol{G}$ 的子群，是循环子群。

任何群都有两个平庸的子群：单位元和整个群，但通常不把它们计入子群之列。

阶数为质数（素数）的群不存在非平庸子群。

2）共轭子群

设 $\boldsymbol{H}$ 为群 $\boldsymbol{G}$ 的一个子群，g 为 $\boldsymbol{G}$ 中的一个群元，h 为子群 $\boldsymbol{H}$ 的群元，则集合 $g\boldsymbol{H}g^{-1} = \{ghg^{-1} \mid h \text{ 遍取 } \boldsymbol{H}\}$ 也构成 $\boldsymbol{G}$ 的子群，称为 $\boldsymbol{G}$ 的与 $\boldsymbol{H}$ 共轭的子群。

3）不变子群

设 $\boldsymbol{H}$ 为群 $\boldsymbol{G}$ 的一个子群，若对于 $\boldsymbol{G}$ 中的任何群元 g 都有 $g\boldsymbol{H}g^{-1} = \boldsymbol{H}$，则称 $\boldsymbol{H}$ 为 $\boldsymbol{G}$ 的一个不变子群，或正规子群，或自共轭子群。

交换群（阿贝尔群）的所有子群都是不变子群。指数为 2 的子群一定是不变子群。

1.4　直积群与半直积群

1）直积群

有两个群 $\boldsymbol{H} = \{e, h_2, h_3, \cdots, h_r\}$ 和 $\boldsymbol{P} = \{e, p_2, p_3, \cdots, p_s\}$，它们的阶分别为 r 和 s，若它们满足下列要求：

①$\boldsymbol{H}$、$\boldsymbol{P}$ 除了单位元以外没有共同的群元；②$\boldsymbol{H}$ 与 $\boldsymbol{P}$ 的元互相相乘时遵从交换律：$h_i p_j = p_j h_i$。则

a) 群 H 中任一群元 h_i 与群 P 中任一群元 p_j 的乘积的集合 $G=\{h_ip_j\}=\{p_jh_i\}$ 构成一个群，称群 G 是群 H 与 P 的直积群，记作 $G=H\otimes P=P\otimes H$；

b) 直积群 G 的阶 q 为 H 与 P 的阶的乘积：$q=rs$；

c) 群 H 与 P 都是直积群 G 的不变子群，直积群 G 是群 H 和 P 的母群。

2) 半直积群

有两个群 $H=\{e, h_2, h_3, \cdots, h_r\}$ 和 $P=\{e, p_2, p_3, \cdots, p_s\}$，它们的阶分别为 r 和 s，若它们满足下列要求：①H、P 除了单位元以外没有共同的群元；②在群 P 中任一群元 p_i 的作用下，群 H 是不变的：$p_iHp_i^{-1}=H$。则

a) 群 H 中任一群元 h_i 与群 P 中任一群元 p_j 的乘积的集合 $G=\{h_ip_j\}$ 构成一个群，称群 G 是群 H 与 P 的半直积群，记作 $G=H\wedge P$；

b) 半直积群 G 的阶 q 为 H 与 P 的阶的乘积：$q=rs$；

c) 群 H 是半直积群 G 的不变子群，半直积群 G 是群 H 和 P 的母群。

2. 晶体与准晶体中点群及极赤投影图

2.1 晶体学与准晶体学点群新分类

在晶体中，原子（或原子团）在三维空间具有周期的长程平移序。正是由于这种周期长程平移序的限制，晶体只可能具有1、2、3、4、6次旋转对称轴，而不会有5次或高于6次的旋转对称轴。所以晶体学点群的数目是有限的，总共32个。

传统的晶体学认为，自然界的固态物质不是晶体便是非晶体（玻璃体），二者必居其一。在非晶体中，原子（或原子团）的排列具有短程序，而无长程序。

1984年底，Shechtman 等报道在急冷 Al-Mn 合金中发现了具有5次对称轴的二十面体相。1985年初，中国科学院金属研究所张泽、叶恒强和郭可信也独立地在急冷 $(Ti_{1-x}V_x)_2Ni$ 合金中发现了二十面体相。这种相不属于非晶体，它具有长程有序结构；但它又不是归属于32种晶体学点群的周期平移有序结构，它平移时满足黄金分割 $\tau\left(\tau=\frac{\sqrt{5}+1}{2}，无理数\right)$的比例关系。这种具有准周期长程平移序和长程取向序的新的固体结构形态被称做准晶体。除了这种具有5次对称轴的二十面体相的三维准晶外，又先后在众多的合金中发现沿一个方向呈周期分布，而围绕沿周期排列方向的旋转轴分别具有5次、8次、10次和12次旋转对称性的二维准晶。还发现沿一个方向是准周期排列，而与该方向垂直的平面是二维周期结构的一维准晶。

二十多年来，准晶的研究一直很热门：有的学者研究准晶材料；有的学者研究准点阵的构造方法或准晶的结构；有的学者研究准晶的对称性；有的学者研究

准晶的物理性质。

科学家用数学理论证明了准晶同样具有准格点约束，在实二次域$\left(\text{整数最高开方次数为二次的无理数的集合，如}\sqrt{2}、\frac{\sqrt{3}}{2}、\tau=\frac{\sqrt{5}+1}{2}\text{等}\right)$上只可能存在5、8、10、12次四种旋转对称性的准格点阵。

古希腊人早就证明了用正多边形围成的凸正多面体仅有五种：正方形围成的立方体，正三角形围成的四面体、八面体、二十面体，正五边形围成的十二面体。前三种属于立方对称系，而后两种则属于二十面体对称系。所以，三维准晶的旋转轴不会高于5次。

可以证明，准晶系列共存在28个点群，它们分别属于5个晶系（五角、八角、十角、十二角和二十面体晶系）。表7.4将晶体和准晶体合在一起进行了新的分类，晶体学原有的7个晶系、32个点群，扩充为12个晶系、60个点群。

表7.4　晶体与准晶体对称分类

晶族	晶系	点群符号			对称型种类	对称特点
		国际符号		Schoenflies符号		
		简略	完全			
低级晶族 无高次轴	三斜	1	1	C_1	L^1	无L^2、无P
		$\bar{1}$	$\bar{1}$	$C_i=S_2$	C	
	单斜	2	2	C_2	L^2	L^2或P 不多于1个
		m	m	$C_{1h}=C_s$	P	
		$\frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}$	C_{2h}	L^2PC	
	正交	222	222	$D_2=V$	$3L^2$	L^2或P 多于1个
		$mm2$	$mm2$	C_{2v}	L^22P	
		mmm	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$D_{2h}=V_h$	$3L^23PC$	
中级晶族 仅有1个 高次轴	四方	4	4	C_4	L^4	有1个L^4或L_i^4
		$\bar{4}$	$\bar{4}$	S_4	L_i^4	
		$\frac{4}{m}$	$\frac{4}{m}$	C_{4h}	L^4PC	
		422	422	D_4	L^44L^2	
		$4mm$	$4mm$	C_{4v}	L^44P	
		$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	$D_{2d}=V_d$	$L_i^42L^22P$	
		$\frac{4}{mmm}$	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	D_{4h}	L^44L^25PC	

续表

晶族	晶系	点群符号			对称型种类	对称特点
		国际符号		Schoenflies符号		
		简略	完全			
中级晶族仅有1个高次轴	三角	3	3	C_3	L^3	有1个L^3
		$\bar{3}$	$\bar{3}$	$C_{3i}=S_6$	L^3C	
		32	32	D_3	L^33L^2	
		$3m$	$3m$	C_{3v}	L^33P	
		$\bar{3}m$	$\bar{3}\frac{2}{m}$	D_{3d}	L^33L^23PC	
	六角	6	6	C_6	L^6	有1个L^6或L_i^6
		$\bar{6}$	$\bar{6}$	C_{3h}	L_i^6	
		$\frac{6}{m}$	$\frac{6}{m}$	D_{6h}	L^6PC	
		622	622	D_6	L^66L^2	
		$6mm$	$6mm$	C_{6v}	L^66P	
		$\bar{6}2m$	$\bar{6}2m$	D_{3h}	$L_i^63L^23P$	
		$\frac{6}{mmm}$	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	D_{6d}	L^66L^27PC	
中级晶族仅有1个高次轴	八角	8	8	C_8	L^8	有1个L^8或L_i^8
		$\bar{8}$	$\bar{8}$	S_8	L_i^8	
		$\frac{8}{m}$	$\frac{8}{m}$	C_{8h}	L^8PC	
		822	822	D_8	L^88L^2	
		$8mm$	$8mm$	C_{8v}	L^88P	
		$\bar{8}2m$	$\bar{8}2m$	D_{4d}	$L_i^84L^24P$	
		$\frac{8}{mmm}$	$\frac{8}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	D_{8h}	L^88L^29PC	
	十二角	12	12	C_{12}	L^{12}	有1个L^{12}或L_i^{12}
		$\overline{12}$	$\overline{12}$	S_{12}	L_i^{12}	
		$\frac{12}{m}$	$\frac{12}{m}$	C_{12h}	$L^{12}PC$	
		$12\ 22$	$12\ 22$	D_{12}	$L^{12}12L^2$	
		$12mm$	$12mm$	C_{12v}	$L^{12}12P$	
		$122m$	$\overline{12}2m$	D_{6d}	$L_i^{12}6L^26P$	
		$\frac{12}{mmm}$	$\frac{12}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	D_{12h}	$L^{12}12L^213PC$	

续表

晶族	晶系	点群符号			对称型种类	对称特点
		国际符号		Schoenflies符号		
		简略	完全			
中级晶族 仅有1个 高次轴	五角	5	5	C_5	L^5	有1个L^5或L_i^5
		$\bar{5}$	$\bar{5}$	$C_{5i}=S_{10}$	$L^5 5L^2$	
		52	52	D_5	$L^5 5P$	
		$5m$	$5m$	C_{5v}	$L^5 C$	
		$\bar{5}m$	$\bar{5}\frac{2}{m}$	D_{5d}	$L^5 5L^2 5PC$	
	十角	10	10	C_{10}	L^{10}	有1个L^{10}或L_i^{10}
		$\overline{10}$	$\overline{10}$	C_{5h}	L_i^{10}	
		$\frac{10}{m}$	$\frac{10}{m}$	C_{10h}	$L^{10}PC$	
		10　22	10　22	D_{10}	$L^{10}10L^2$	
		$10mm$	$10mm$	C_{10v}	$L^{10}10P$	
		$\overline{10}2m$	$\overline{10}2m$	D_{5h}	$L_i^{10}5L^2 5P$	
		$\frac{10}{mmm}$	$\frac{10}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	D_{10h}	$L^{10}10L^2 11PC$	
高级晶族 有数个高次轴	等轴	23	23	T	$3L^2 4L^3$	有4个L^3
		$m\bar{3}$	$\frac{2}{m}\bar{3}$	T_h	$3L^2 4L^3 3PC$	
		432	432	O	$3L^4 4L^3 6L^2$	
		$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	T_d	$3L_i^4 4L^3 6P$	
		$m\bar{3}m$	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	O_h	$3L^4 4L^3 6L^2 9PC$	
	二十面体	235	235	I	$6L^5 10L^3 15L^2$	有6个L^5、10个L^3、15个L^2
		$m\overline{35}$	$\frac{2}{m}\overline{35}$	I_h	$6L^5 10L^3 15L^2 15PC$	

注：对称元素的国际符号：n为旋转轴（n=1、2、3、4、5、6、8、10、12）；$\bar{n}$为旋转倒反轴；$m=\bar{2}$为对称面。本章点群和对称元素的符号都采用国际符号。

2.2　晶体学和准晶体学中点群的极赤投影图

结晶学界最具权威的工具书 *International Tables for Crystallography* 给出了32个晶体学点群的极赤投影图，其中包括等效点系的配置图和对称元素的极赤投影图。图7.2就是将这两种图重叠绘制出的晶体学32个点群的极赤投影图。

仿照图7.2中晶体的四方、三角和六角晶系的极赤投影图，在图7.3中绘出

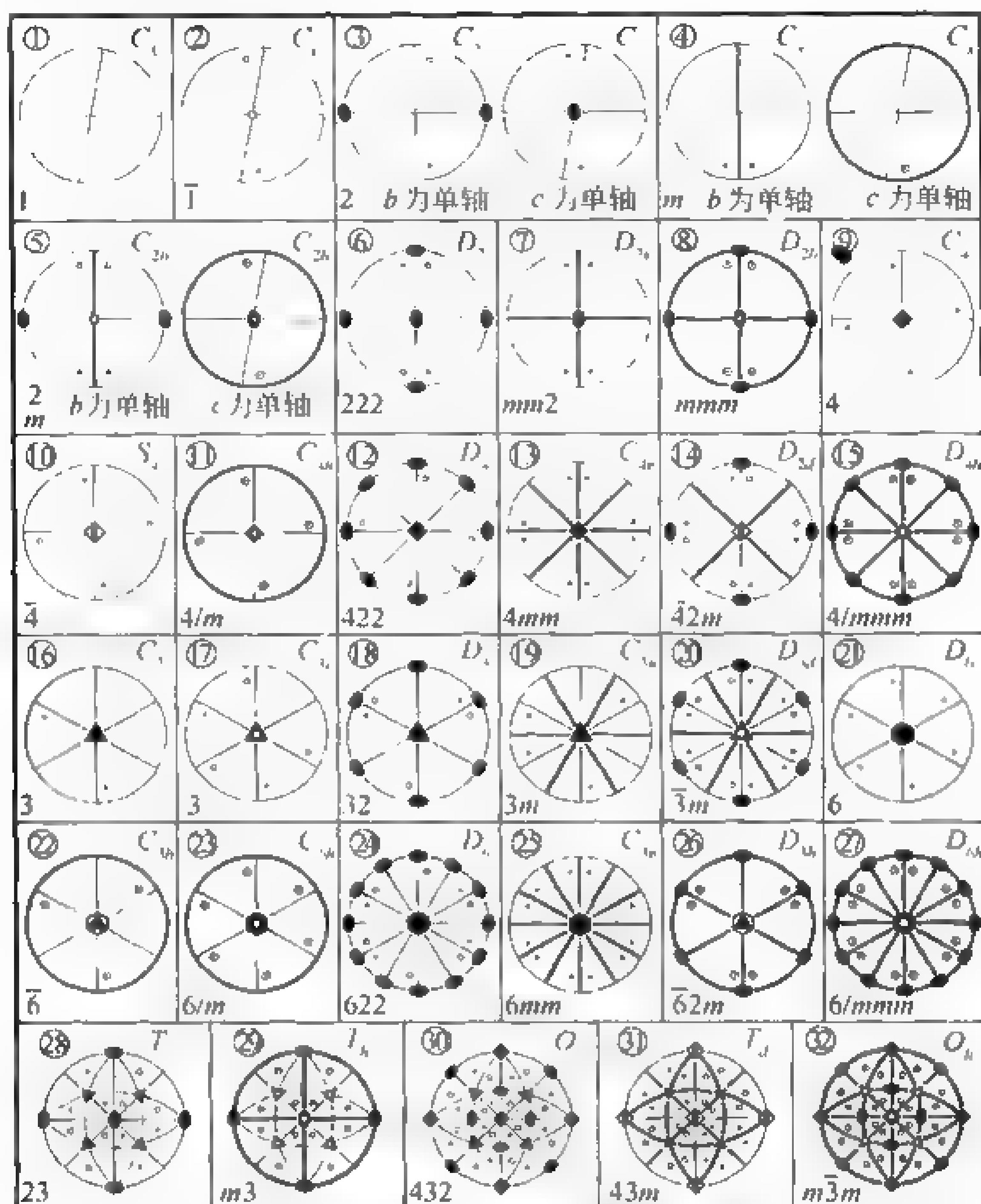


图 7.2　晶体学 32 个点群的极赤投影图

每格图的上方标有点群序号和 Schoenflies 符号，下方标有国际完全符号

了准晶体的八角、十二角、五角和十角晶系共 26 个点群的极赤投影图。另外，*International Tables for Crystallography*，还给出了准晶体的二十面体两个点群的极赤投影图，在此一并绘入图 7.3。在图 7.3 中，准晶体学点群的序号，是在晶体学 32 个点群的序号之后，由 33 号到 60 号，共 28 个点群。

在图 7.2 及图 7.3 中，用粗线表示反映面；用小的实心椭圆形表示 2 次轴的极赤投影点；用小的实心 n 边形表示 n 次轴的极赤投影点；用空心 n 边形内嵌实心 $n/2$ 边形（n 为偶数），或用实心 n 边形内嵌空心圆点（n 为奇数）表示 n 次倒反轴的极赤投影点；若有倒反中心，则圆心处有空心圆点“○”。

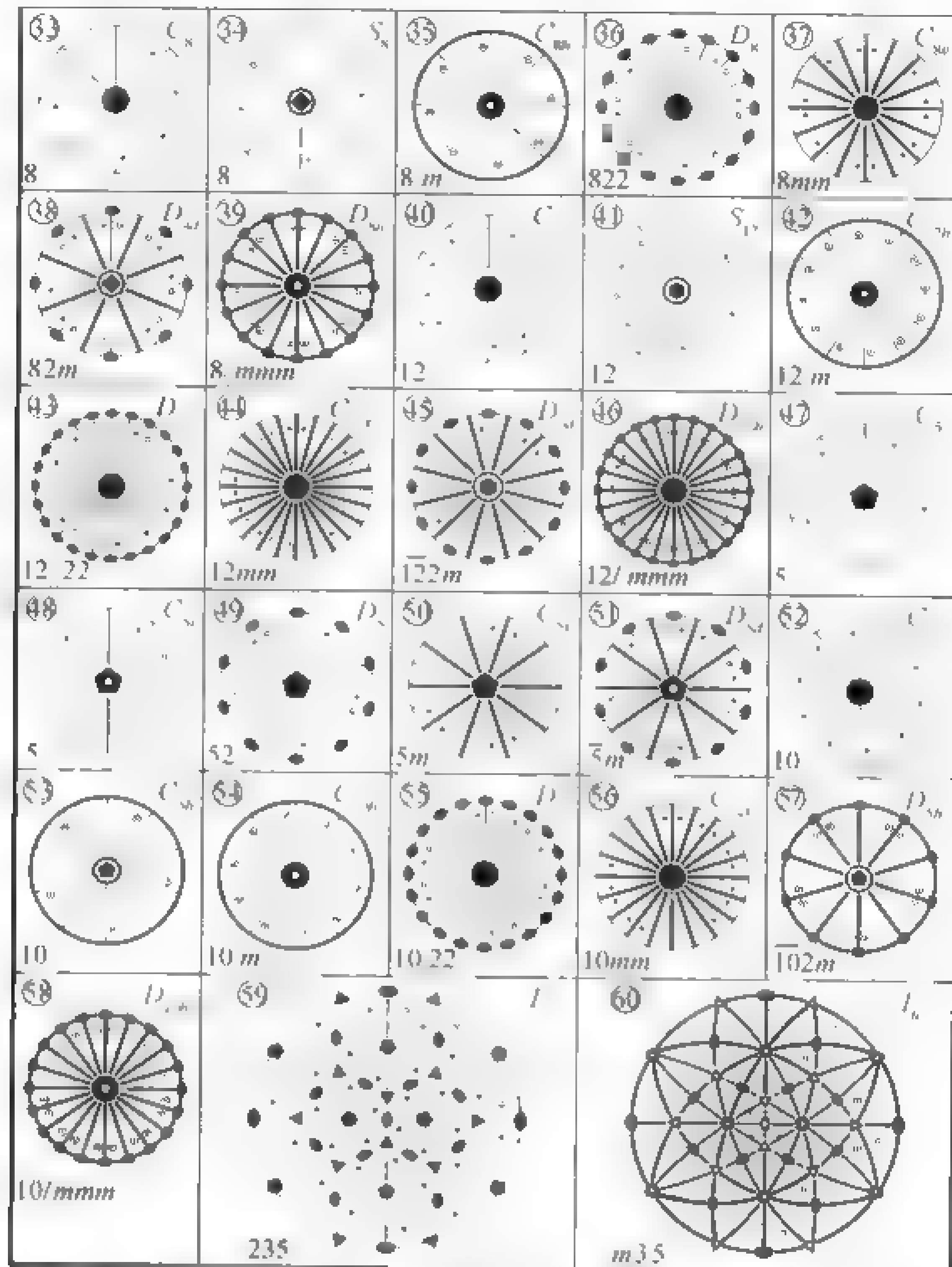


图 7.3 准晶体学 28 个点群的极赤投影图（Chen Ying，2005）
每格图的上方标有点群序号和 Schoenflies 符号，下方标有国际完全符号

3. 晶体学与准晶体学点群的母子群关系
（60 个点群的“家谱”）

晶体在物理、化学条件发生改变后，对称性有可能会改变。在一个点群 *G* 中添加对称性，可构成 *G* 的一个母群；而在点群 *G* 中撤去某种对称性，其对称性降为 *G* 的一个子群（唐有祺，1957）。*International Tables for Crystallography* 中，

以最大子群链的形式给出了晶体学32个点群之间的母子群关系（32个点群的家谱），见图7.4。

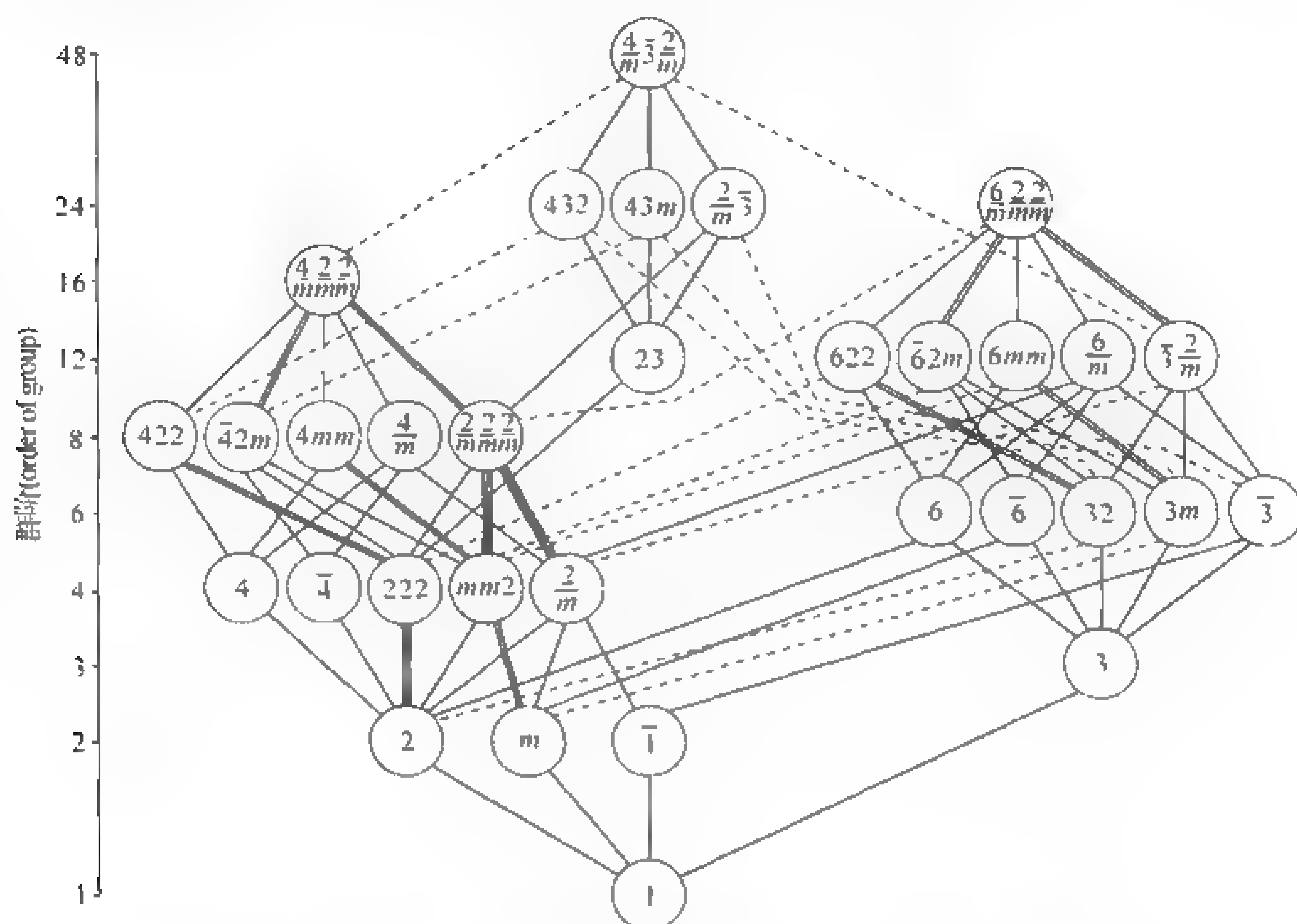


图7.4 晶体学32点群的母子群关系链（32个点群的“家谱”）

运用群论和晶体学理论，可推导出最小母群和最大子群链的形式，绘制出三维晶体学和准晶体学点群之间的母子群关系图（60个点群的“家谱”）（图7.5）。

在图7.4和图7.5中，每个点群用线往上连着的点群是它的最小母群，往下连着的点群是它的最大子群。实线下端连着的最大子群是不变（正规）子群，双实线或三实线表示下端有符号相同但对称元素不全同的两个或三个最大不变子群。虚线则表示下端有一组相互共轭的最大子群。

由图7.4可以看出，在晶体学32个点群的“家谱”中，有两个顶点，即有两个极大点群：48阶的点群$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$和24阶的点群$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$，两者之间没有母子群关系，而其余30个点群中的任意一个点群，一定是这两个极大点群之一的子群。因为从该点群出发，自下而上（中途不可向下拐），总有一条路径能够到达两个顶点之一，也可能同时是这两个极大点群的子群（如点群$\bar{3}\frac{2}{m}$、$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$等）。

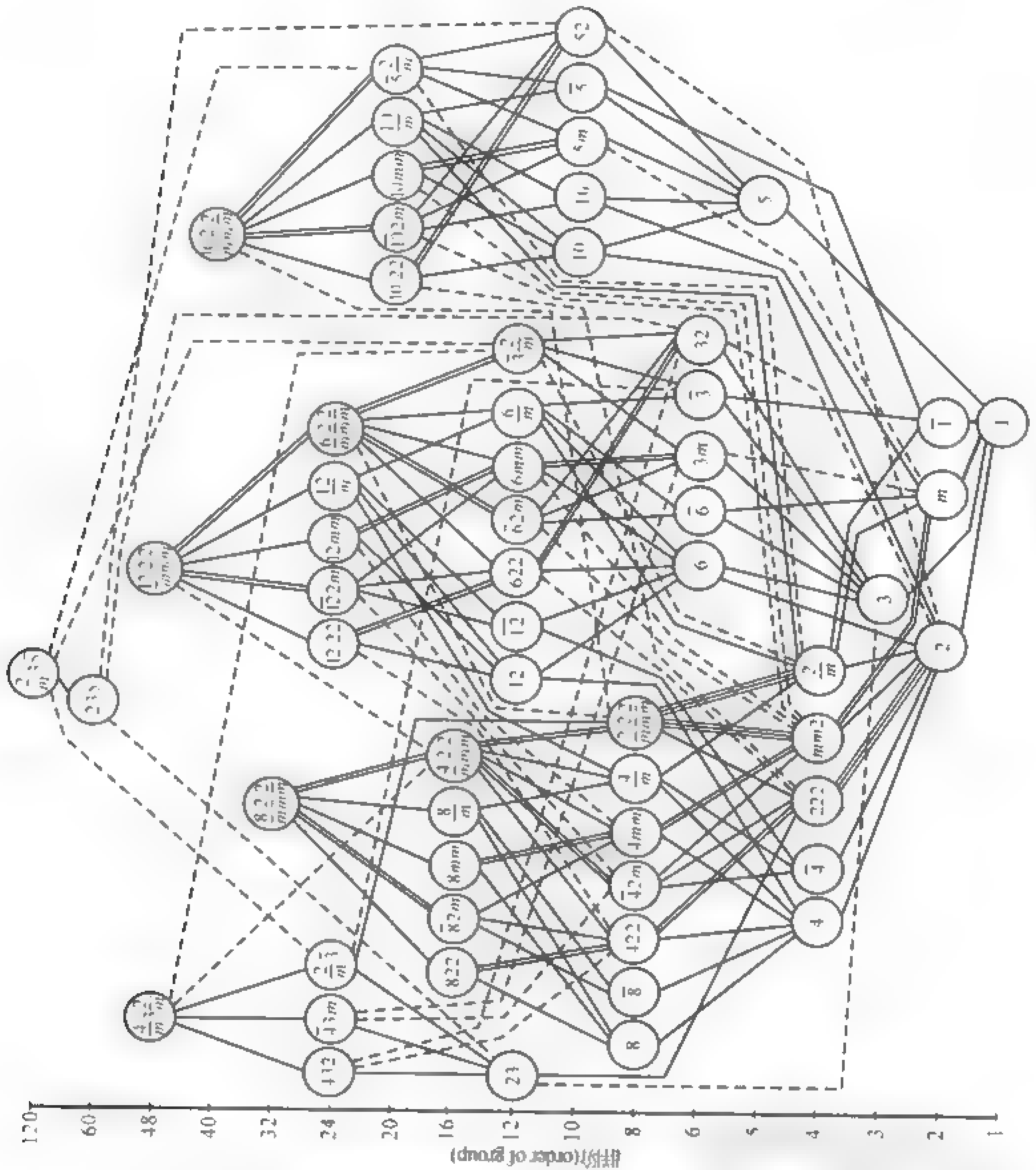


图 7.5 三维晶体学与准晶体学 60 个点群的母子群关系链
（60 个点群的“家谱”）（龙光芝，2006a）

由图 7.5 可以看到，在三维晶体学和准晶体学 60 个点群的“家谱”中有五个顶点，即有五个极大点群：$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$、$\frac{8}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$、$\frac{10}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$、$\frac{12}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$和$\frac{2}{m}\bar{3}\bar{5}$。它们之间没有直接的母子群关系。而其余 55 个点群中的任意一个点群，一定是这五个极大点群之一的子群，因为从该点群出发，自下而上（中途不可向下拐），总

有一条路径能够到达五个顶点之一。某些点群也可能同时是这五个极大点群中某几个的子群。如点群 $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ 同时是这五个极大点群的子群；点群 $3\frac{2}{m}$ 则同时是极大点群 $\frac{4}{m}3\frac{2}{m}$、$\frac{12}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$、$\frac{2}{m}35$ 的子群。这五个极大点群对称操作的总和就等于三维晶体学和准晶体学 60 个点群对称操作的总和（相同的对称操作只算一个）。

图 7.4 和图 7.5 所给出的晶体学各点群之间的母子群关系，对于深入研究各种晶体和准晶体的结构及相变趋势有指导性的作用，它应该是材料科学、矿物学、凝聚态物理学等学科的学者们常用的图表之一。

4. 纳米微粒多重分数维准晶结构模型

4.1　准晶结构研究

1984 年以来，比较有影响的准晶结构的理论模型有 Penrose 模型、玻璃模型、无规堆砌模型和微粒分数维模型。1992 年，陈敬中提出的“纳米微粒多重分数维准晶结构模型”集中了上述几类模型的优点，克服了它们的缺点，使其更符合凝聚态物理、分数维几何学、纳米科学、晶体结构和晶体化学等多种理论，是一种理想的准晶结构模型。

准晶体的第一个模型产生于堆砌数学。Mackay 等提出了 Penrose 模型，后来根据 Penrose 模型计算出的衍射峰图与 Shechtman（1984）的准晶结构研究结果很吻合。虽然 Penrose 模型有一些优点，但对准晶的生长规律不能做满意的解释，不能解释准晶体中的大量无序现象。Shechtman 等（1984）提出了二十面体的准晶结构是由无规则连接的二十面体原子团簇组成的，Stephens 等称其为二十面体准晶结构的玻璃模型。它消除了匹配规则的必要性，对准晶体生长提出了一个较合理的解释，无序现象很类似于衍射图中峰加宽显示的无序现象。尽管这种模型在推测衍射图方面获得较满意的效果，但在解释准晶体结构无序方面问题太多。无规则堆砌模型综合了 Penrose 模型和二十面体玻璃模型中的一些优点。认为 Penrose 模型的严格匹配规则不一定必须遵守，只要在结构中没有间隙就可以不遵守那些规则。无序堆砌模型推测出非常完全的明锐衍射峰，就像其更有序的同类 Penrose 模型一样。

4.2　具有 5 次对称性的准晶结构模型

4.2.1　正二十面体与正十二面体共轭生成的准晶结构模型

设计具有“5 次对称的纳米微粒多重分数维准晶结构模型”（图 7.6）时，

基本思想是：

（1）大小相近的原子在其形成独立配位时，最理想的是二十面体配位（a_0）。

（2）以二十面体（a_0）的外接球作单位，那么这些二十面体球最理想的聚合方式是生成大一级的二十面体（a_1）“配位”球，二十面体（a_0）之间共角顶连接时，为适应大一级的二十面体（a_1）生成而作相应变形。

（3）以大一级的二十面体（a_1）的外接球作新单位，最合理的聚合方式仍然是生成更大一级的二十面体（a_2）“配位”球，二十面体之间（a_1）共角顶连接时，为适应大一级正二十面体（a_2）生成而作相应变形。

（4）继续按这一规律聚合，将形成具有“5 次对称的纳米微粒多重分数维准晶结构模型”。

（5）这种模型可以看成是正二十面体与正十二面体成共轭生长的结果，图形具有多重分数维特征。

（6）自相似性比例因子为 $1+2\cos36°$，即 $1+(\sqrt{5}+1)/2\approx2.6180$。

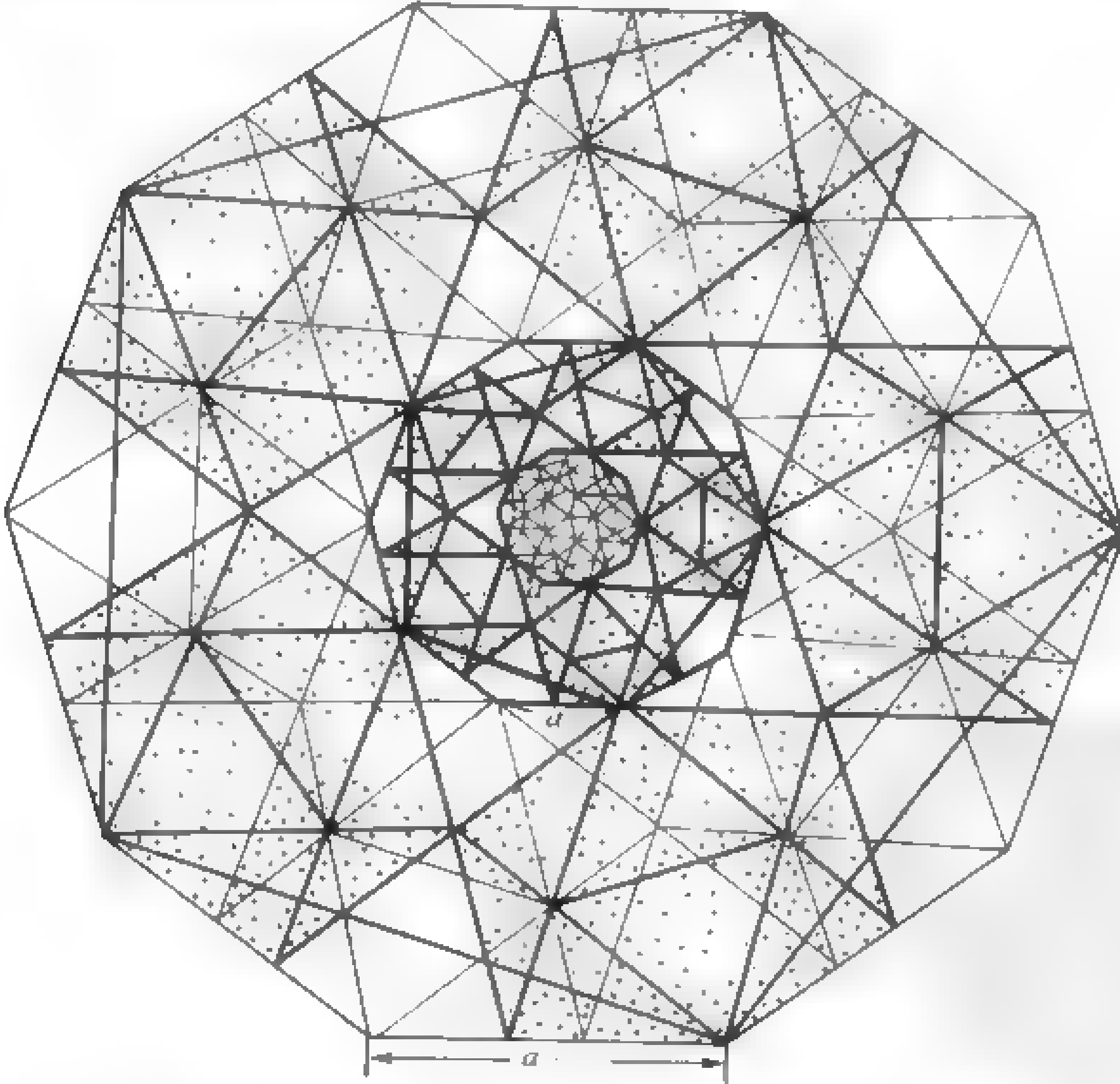


图 7.6 正二十面体与正十二面体共轭生成的纳米微粒多重分数维准晶结构模型
（陈敬中，1996）

(7) 分数维图形中的双八面体空洞部分的分布规律也符合分数维，可用相适应的 a_0，a_1，a_2，…，a_{n-1}结构单位充填，这种结构单位是从几个纳米生长发展到几十个纳米的微小的“团块、晶块”。

(8) 具有5次对称性的准晶结构的主体模型，反映出准晶体有规则自相似性分数维特征（分数维值为2.6652…）。而双八面体充填的结果，除了反映出准晶体基本特征外，还体现出准晶体的有规则自相似性或无规则自相似性，也具有分数维特征（分数维值为2.8891…）。因此，正二十面体与正十二面体共轭生成的准晶结构模型可用纳米微粒多重分数维表征。

4.2.2 Al-Cu-Li 大块准晶共轭模型

Al-Cu-Li 大块准晶共轭模型如图7.7所示。其构成过程是：

(1) 将 Al-Mn 的共轭分数维模型中的 Mn 全部置换成 Cu。

(2) 在 Al-Cu 的共轭分数维模型的 a_2 级二十面体中与尺寸相适的双八面体空洞中充填半径较大的 Li 原子，而与其他更大一级二十面体的尺寸相适的双八面体空洞则由对应的 a_0，a_1，a_2，a_3…或微小的纳米级“团块”、“晶块”充填。

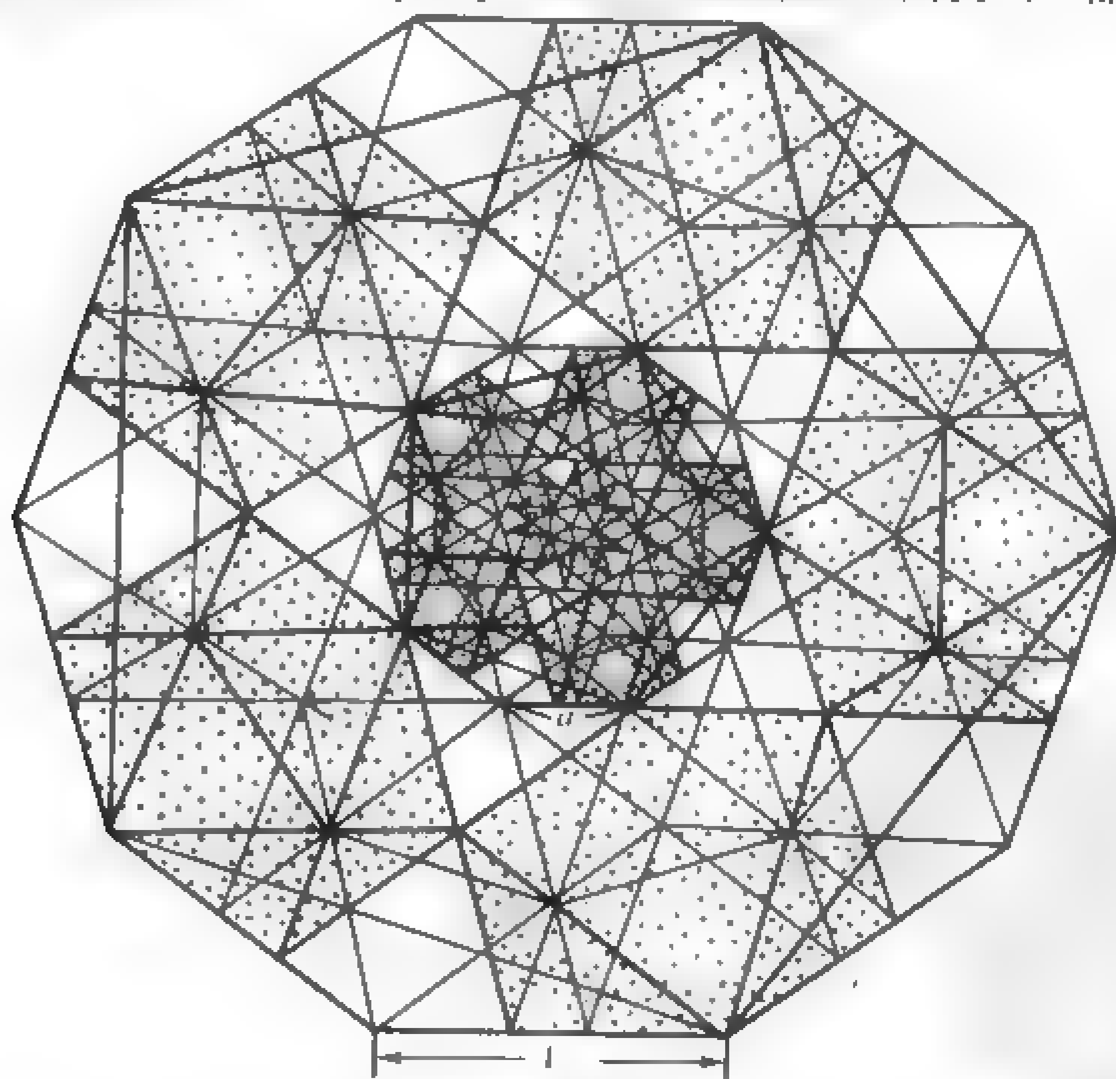


图7.7 Al-Cu-Li 生成大块准晶结构的纳米微粒多重分数维准晶结构模型（陈敬中，1996）

(3) 这种 a_2 级二十面体的八面体空洞充填球半径为0.1470 nm，与Li原子半径0.1570 nm相近，八面体空洞可充填Li原子，形成的结构单元称为 A_0 二十面体基本单元。

(4) 在大块准晶共轭模型中，A_0 二十面体基本结构单元与准晶共轭模型中 a_0 二十面体基本结构单元的比是321.9840∶1，可以发现 A_0 二十面体将比 a_0 二十面体生成更大的准晶体。

(5) 将 A_0 二十面体看成"球"，则 A_0 二十面体的理想聚合方式是13个 A_0 二十面体（变形）共角顶形成大一级的 A_1 二十面体。

(6) 同样，A_1 二十面体的理想聚合方式是13个 A_1 二十面体（变形）以共角顶的形式形成更大一级的二十面体 A_2。依此类推，以 A_{n-1} 二十面体"球"作结构单元，13个 A_{n-1} 二十面体（变形）共角顶形成 A_n 二十面体。如此，即完成了整个大块共轭结构模型的构筑。

(7) 分数维图形的双八面体空洞部分的分布规律也符合分数维，可用相适应的 A_0，A_1，A_2，…，A_{n-1} 结构单位充填，这种结构单位是从几个纳米生长发展到几十个纳米的微小的"团块、晶块"。

(8) 大块准晶结构模型，是"纳米微粒多重分数维准晶结构模型"，分数维值为2.6652及2.8891。

4.3 二维准晶结构几何特征

4.3.1 二维准晶的基本特征

二维准晶与有关结晶相的常有连续相变，在凝固过程中，原子先聚集成为紧凑排列的原子团簇。如果凝固过程慢，这些原子团簇便会在三维空间呈周期性排列，生长成晶体。如果凝固过程快，原子团簇就会根据原子团簇本身的对称性（5、8、10、12次等）按一定几何规律连接生成准晶态物质，它的位置序由原子团簇的旋转对称所决定。在急冷凝固时，原子团簇不可能完全按照数学上的严格有规则自相似性，完美无缺地形成点阵，准晶物质中有大量的缺陷，结构单元颠倒、错排的现象，甚至会有局部周期排列，但在统计意义上仍具有无规则的自相似性。

二维准晶的特点是只有一个高次8、10、12次对称轴，轴方向有周期性，而与轴正交的平面则显示二维准周期性。二维准晶具有层状结构，8次对称性准晶沿8次轴方向的周期是0.63 nm，10次对称性准晶在10次对称轴方向的基本层厚为0.4 nm，周期是0.4 nm、0.8 nm、1.2 nm或1.6 nm，12次对称性准晶沿12次对称轴方向的周期是0.45 nm。

4.3.2 二维准晶胞选取和准晶结构模型

晶体结构的基本特点是在二维平面中由单一晶胞（平行四边形）周期平移

构成；而准晶体结构的基本特点是两种或三种基本菱形按准周期平移构成。所以准晶体不同于晶体晶胞的选取原则，必须首先考虑选取两种或三种基本菱形单胞，再考虑如何由这类菱形生成“组合准晶胞”，既要考虑组合准晶胞的对称性，又要考虑它们铺满二维平面空间的原则。准晶对称理论，突破了晶体学对称规律，因此在选取准晶胞时（图7.8），应有新的原则：

①两种或三种菱形单胞（晶胞）拼成的基本结构单元，即组合准晶胞；

②准晶体的准晶胞拼图应符合二维准晶的对称性；

③准晶胞拼图在二维空间中应无间隙；

④准晶结构拼图应具有自相似性，准周期为无理数，如8、10、12次对称轴二维准晶体的准周期分别为$1+\sqrt{2}$、$(1+\sqrt{5})/2$、$1+\sqrt{3}$；

⑤准晶结构具有纳米微粒多重分数维特征。

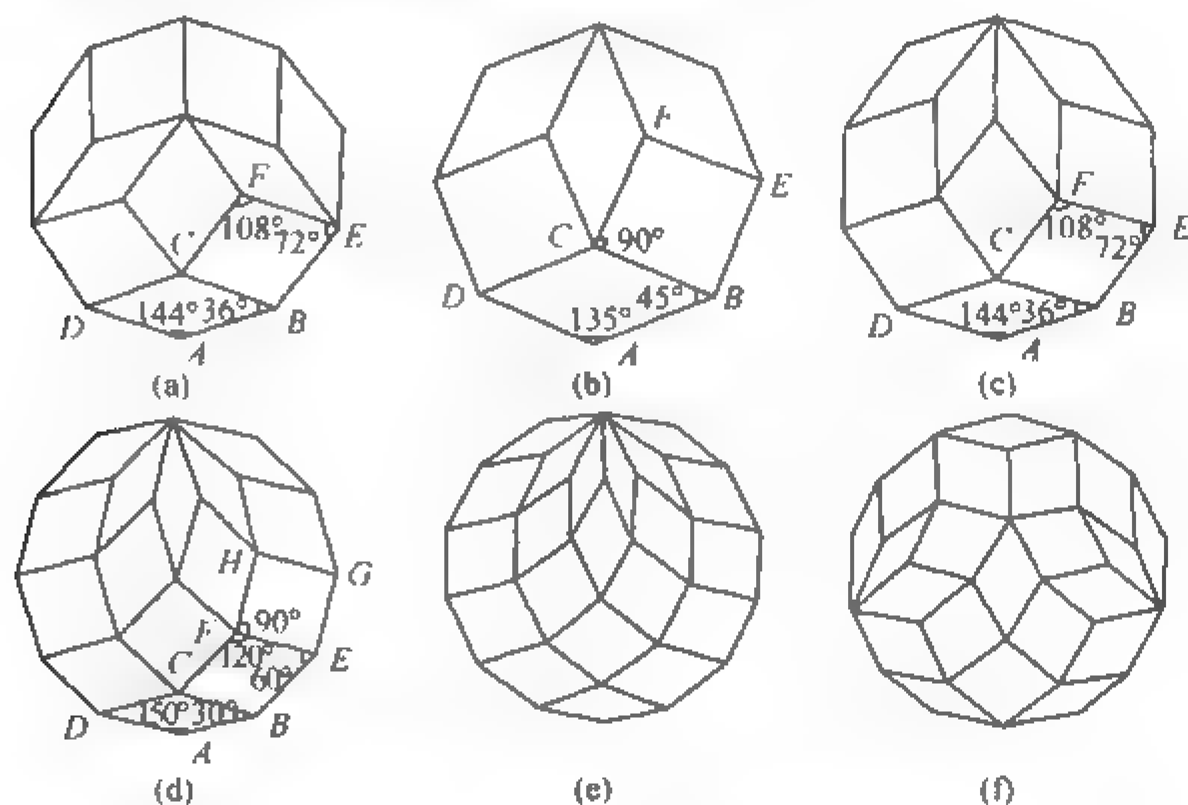


图7.8 准晶平面格子及有关几何拼图（陈敬中，1996）

（a）具5（L_{10}^{5}）次对称的准晶平面格子；（b）具8次对称的准晶平面格子；（c）具10次对称的准晶平面格子；（d）具12次对称的准晶平面格子；（e）、（f）有关几何拼图

准晶结构拼图与Penrose拼图极为相似，8、10、12次对称轴的准晶结构拼图与三角十六面体、三角二十面体、三角二十四面体自相似性放大结构相似。二维准晶结构模型设计，既要考虑Penrose准周期拼图合理性，又要考虑多面体自相似性分数维生长特点，更重要的是组合准晶胞多重分数维生长的优点。

4.4　二维准晶结构模型

4.4.1　8 次对称性准晶结构模型

1）8 次对称性准晶的基本特征

王宁等在急冷凝固的 Cr-Ni-Si 合金中发现 8 次对称性准晶，提出了方形和 45°、135°菱形两种单胞的非周期分布构成准晶结构 Penrose 拼图模型。随后施倪承等又提出了准晶分数维结构模型。在研究分析上述结构模型优缺点后，作者提出了具有 8 次对称性的准晶纳米微粒多重分数维结构模型。

具有 8 次对称性准晶体的准晶胞由两种菱形组合而成，其中一种为正方形，另一种为 45°、135°菱形，两种菱形单胞拼成准晶“组合准晶胞”。这两种基本菱形的组合准晶胞选取具有唯一性。二维 8 次对称性准晶属中级晶族的八方晶系，具有一个 8 次对称轴，具有自相似性准周期，自相似性比例因子为$\sqrt{2}$、$1+\sqrt{2}$，约等于 1.4142、2.4142。以准晶胞为基本结构单元，以 O 为中心旋转 360°得到中心拼图。这种拼图结构具有 8 次对称性，并可按$\sqrt{2}$、$1+\sqrt{2}$准周期生长成准晶 Penrose 结构模型。可以用两种基本菱形，正方形与 45°、135°菱形及其组合成的准晶胞拼满整个二维平面。

2）8 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型

考虑到三角十六面体分数维生长的优点及正方形与 45°、135°菱形生成的 Penrose 拼图优点，更重要的是组合准晶胞多重分数维生长的优点，可建立以下多重分数维结构模型：

①以 45°、135°菱形与正方形为基本单元生成组合准晶胞；

②以组合准晶胞为单位对称操作；

③作 1/8 独立区内的 Penrose 拼图；

④以 2.4142 作准周期进行放大（缩小）操作，即 $R_n = R_{n-1} \times 2.4142$；

⑤以高次对称轴（8 次轴）作旋转操作，生成 8 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型（图 7.9）。

3）多重分数维表征值

具 8 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型，可用二重分数维值表征：

D_1（8 次）$= \lg 11/\lg 2.4142 = 2.7206\cdots$

D_2（8 次）$= \lg(11 \times 16)/\lg 2.4142^2 \approx \lg 176/\lg 5.8284 = 2.9333\cdots$

4.4.2　10 次对称性准晶结构模型

Bendersky 在合金中用透射电子显微镜观察到十边形二维准晶。不久冯国光

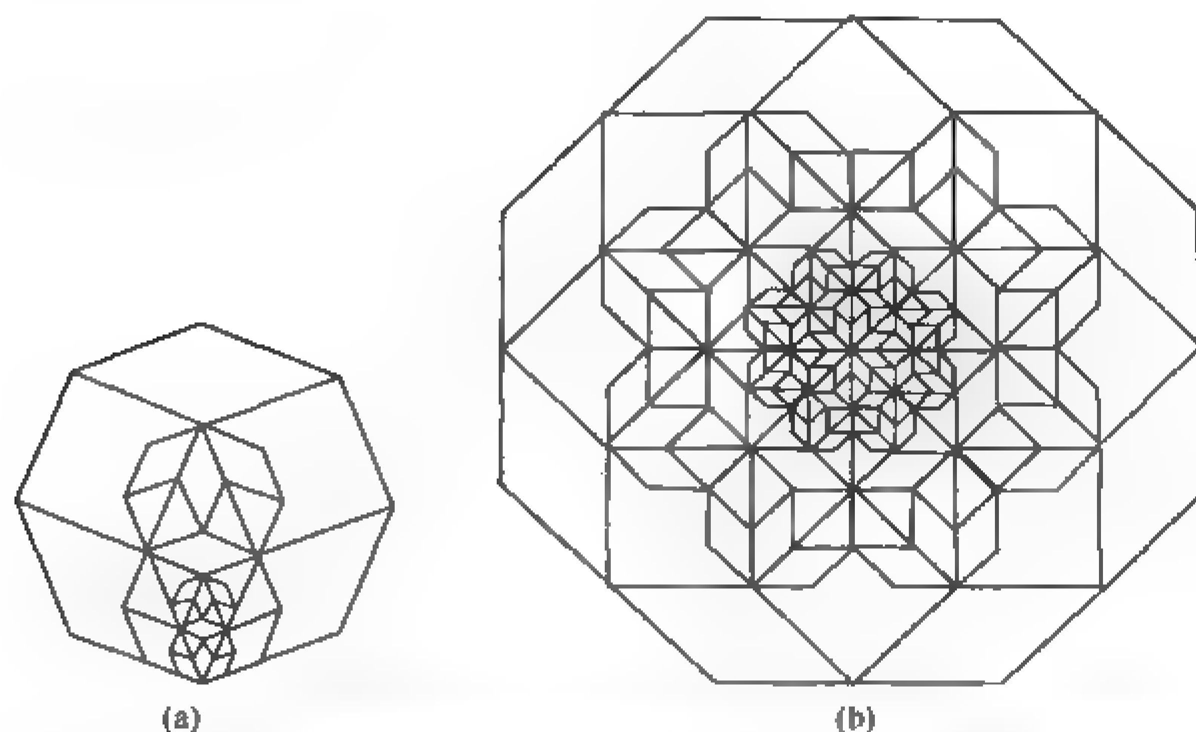


图 7.9 一种具有 8 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型（陈敬中，1996）
（a）作 8 次对称性的准晶胞，以 2.4142 作准周期进行放大（缩小）操作，再作 1/8 独立区内的 Penrose 拼图；（b）以 8 次对称轴作旋转操作，生成 8 次对称性准晶多重分数维结构模型

等也发现了 10 次对称性准晶。何伦雄等利用电子显微镜观察到 $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ 合金在正常凝固条件下存在 c 为 0.4 nm、0.8 nm、1.2 nm 和 1.6 nm 的 4 种周期的稳定十边形二维准晶，而在与它正交的平面内呈准周期排列，准周期值与无理数 $\sqrt{5}$ 有关，$\sqrt{5}$ 与结构图形中的 36°、72° 有关，排列序则与斐波那契（Fibonacci）数列相关。

1）10 次对称性准晶的基本特征

10 次对称性准晶的准晶胞是由两种菱形组合而成，其中一种菱形为 36°、144°，另一种菱形为 72°、108°，两种菱形单胞拼成准晶的“组合准晶胞”。这两种基本菱形的选取具有唯一性。二维 10 次对称性准晶属中级晶族的十方晶系，具有一个 10 次对称轴，具有自相似性准周期，自相似比例因子为 $(1+\sqrt{5})/2$、$1+(1+\sqrt{5})/2$，即 1.6180、2.6180。以准晶胞为基本结构单元，以 O 为中心旋转 360° 得到中心拼图。这种拼图结构具有 10 次对称性，并可按 $(1+\sqrt{5})/2$、$1+(1+\sqrt{5})/2$ 准周期生长成准晶 Penrose 结构模型。可以用两种基本菱形，36°、144° 与 72°、108° 菱形及其组合准晶胞拼满整个二维平面。

2）10 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型

考虑到三角二十面体分数维生长的优点及 36°、144° 与 72°、108° 菱形生成的 Penrose 拼图优点，更重要的是组合准晶胞多重分数维生长的优点，可建立以下多重分数维结构模型：

①以 36°、144° 与 72°、108° 菱形为基本单元生成组合准晶胞；

②以组合准晶胞为单位对称操作；

③作 1/10 独立区内的 Penrose 拼图；

④以 2.6180 作准周期进行放大（缩小）操作，即 $R_n = R_{n-1} \times 2.6180$；

⑤以高次对称轴（10 次轴）作旋转操作，生成 10 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型（图 7.10）。

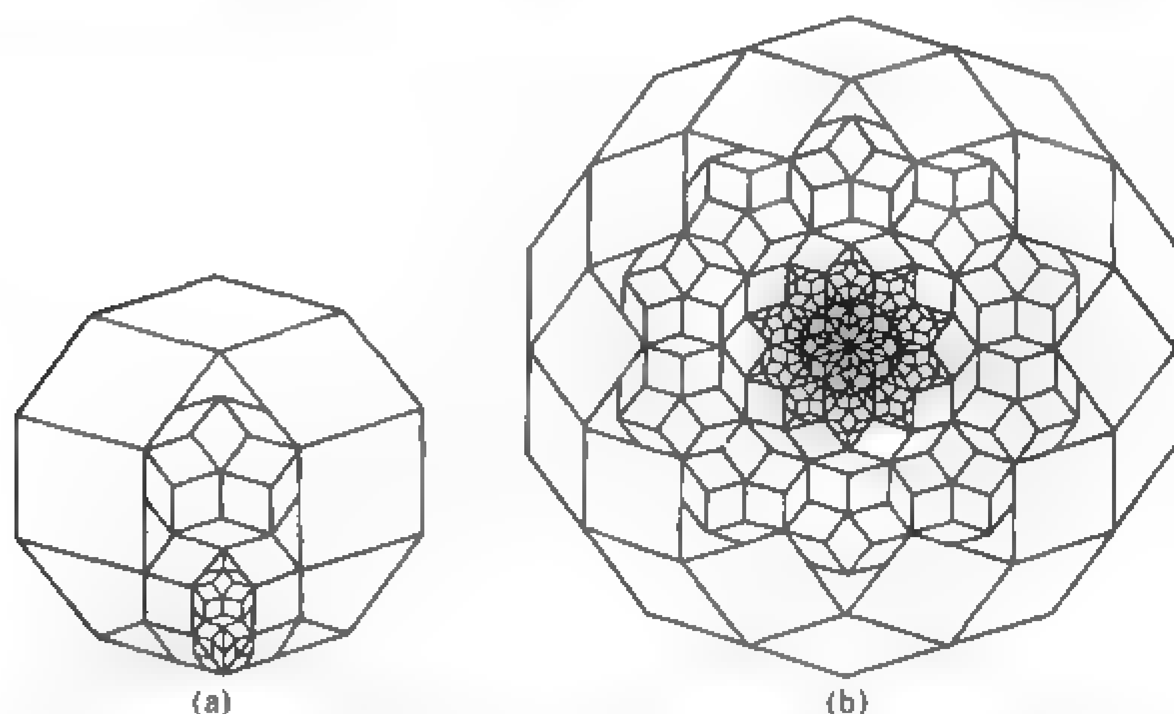


图 7.10　一种具有 10 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型（陈敬中，1996）
（a）作 10 次对称性的准晶胞，以 2.6180 为准周期放大（缩小）操作，再作 1/10 独立区内的 Penrose 拼图；（b）以 10 次对称轴旋转操作，生成 10 次对称性准晶多重分数维结构模型

3）多重分数维表征值

10 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型，可用二重分数维值表征：

D_1（10 次）$= \lg13/\lg2.6180 = 2.6652\cdots$

D_2（10 次）$= \lg(13 \times 20)/\lg2.6180^2 \approx \lg260/\lg6.8539 = 2.8891\cdots$

4.4.3　12 次对称性准晶结构模型

Ishimasa 等报道从蒸气态凝聚的 Cr-Ni 微粒中发现了 12 次对称性准晶的电子衍射图，微粒也有十二角形外貌。高分辨电子显微像中的亮点分别构成 30°、150°菱形、正三角形（或 60°、120°菱形）及正方形。陈焕在急冷凝固的 V-Ni 及 V-Ni-Si 合金中也观察到 12 次对称二维准晶。在 12 次对称轴方向有 0.45 nm 周期性平移对称，而在与它正交的平面内呈准周期性，准周期值与无理数$\sqrt{3}$相关，$\sqrt{3}$与结构图形中的 30°、60°有关。

1）12 次对称性准晶的基本特征

12 次对称性准晶的准晶胞是由正方形和两种菱形组合而成，一种为 30°、

150°菱形，还有一种为60°、120°菱形，三种菱形单胞拼成准晶的"组合准晶胞"。这三种基本菱形的选取具有唯一性。二维12次对称性准晶属中级晶族的十二方晶系，具有1个12次对称轴和自相似性准周期。自相似性比例因子为$\sqrt{3}$、$1+\sqrt{3}$，即1.7321、2.7321。以准晶胞为基本结构单元，以O为中心旋转360°得到中心拼图。这种拼图具有12次对称性，并可按$\sqrt{3}$、$1+\sqrt{3}$准周期生成准晶Penrose结构模型。可以用30°、150°及60°、120°两种菱形与正方形及其组合准晶胞拼满整个平面。

2）12次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型

考虑到三角二十面体分数维生长的优点及用30°、150°与60°、120°两种菱形和正方形生成的Penrose拼图优点，更重要的是组合准晶胞多重分数维生长的优点，可建立以下多重分数维模型：

①以用三种基本菱形，30°、150°与60°、120°两种菱形与和方形为基本单元生成组合准晶胞；

②以组合准晶胞为单位对称操作；

③作1/12独立区内的Penrose拼图；

④以2.7321作周期进行放大（缩小）操作，即$R_n = R_{n-1} \times 2.7321$；

⑤以高次对称轴（12次对称轴）作旋转操作，生成12次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型（图7.11）。

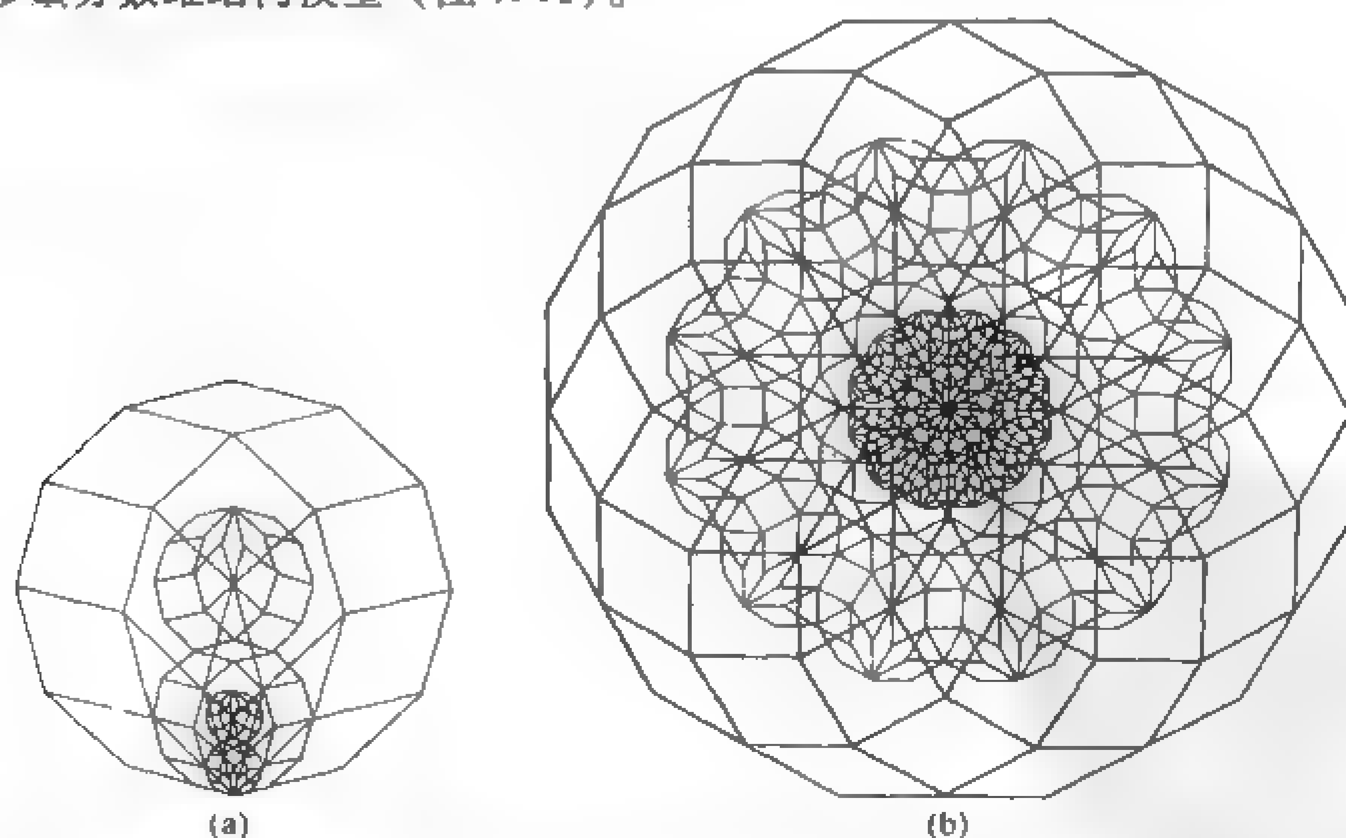


图7.11　一种具有12次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型（陈敬中，1996）
(a) 作12次对称性的准晶胞，以2.7321为准周期进行放大（缩小）操作，再作1/12独立区内的Penrose拼图；(b) 以12次对称轴旋转操作，生成12次对称性准晶多重分数维结构模型

3）多重分数维表征值

12 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型，可用二重分数维值表征：

D_1（12 次）$=\lg 15/\lg 2.7320=2.6944\cdots$

D_2（12 次）$=\lg(15\times 24)/\lg 2.7320^2\approx\lg 360/\lg 7.4638=2.9283\cdots$

第八章　单质、氧化物及类似物的晶体化学

1. 单质及类似物的晶体化学

本类包括由一种原子组成的自然元素矿物和由多种原子组成的金属互化物，目前已发现的有 50 余种矿物。金属材料的许多晶体物质都应属于这一类。

1.1　形成单质及其类似物的元素

如表 8.1 所示，形成单质及其类似物的元素有 24 种：C、S、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Ru、Rb、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Te、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Bi。单质矿物类约占地壳质量的 0.1%。可富集成矿的有自然铜、银金矿、自然铂、金刚石、石墨和自然硫等。

表 8.1　形成单质及其类似物的元素

	ⅠA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ			ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0
1																		
2														C				
3																S		
4								Fe	Co	Ni	Cu	Zn			As	Se		
5								Ru	Rh	Pd	Ag		In	Sn	Sb	Te		
6								Os	Ir	Pt	Au	Hg		Pb	Bi			
7																		

主要分做两类元素：一类在周期表中属Ⅷ族和ⅠB 族的 d 型元素（或过渡元素）；另一类在周期表中属ⅣA～ⅥA 主族的 sp 型元素。此外还有少量锌、汞和铟，处于上述两类元素的中间过渡地位。

1.2　单质及其类似物的晶体结构特征

1.2.1　d 型元素类的晶体

这类晶体物质具有典型的金属键，原子呈最紧密堆积，对称性较高，属配位

结构基型。其中，多数为立方最紧密堆积，具有立方面心格子的铜型结构，如自然铜、银金矿、自然铂、自然钯等。少数为六方最紧密堆积，具有六方底心格子的金属镁型结构，如自然锇、自然钌等。自然铁具有立方体心的金属钼型结构，钴铁矿为氯化铯型结构。还有一些铜型结构的衍生结构，如铜金矿型、金三铜矿结构。

1.2.2　sp 型元素类的晶体

这类晶体物质主要为共价键、分子键，是由 sp 杂化键所决定的。①ⅣA 主族元素碳、锡和铅所构成的金刚石、自然锡、自然铅属配位基型，随原子序数增大金属性增强。金刚石具有四面体状 sp^3 型共价键，自然锡为畸变的金刚石型结构，具有六次配位，向金属键过渡；自然铅呈立方最紧密堆积，配位数为 12，具有金属键。②石墨在层内具有平面 sp^2 的共价－金属键，层间为分子键。③ⅥA主族元素所形成的自然硫为环状基型，是由 8 个硫原子以共价键连接成 S_8 环状分子，环分子之间为分子键。硒和碲由于 p^2 型杂化键的存在，配位数为 2，形成螺旋状链，链间为分子键，为链状基型。④ⅤA 主族元素砷、锑、铋形成的晶体，由于元素三方单锥状的 p^3 型杂化键，形成不平的层状结构，层内为共价－金属键，层状基型。

1.3　单质及其类似物的物性

d 型元素类的晶体物质，不透明、有金属光泽、硬度低、密度大、延展性强，是热和电的良导体。大多数成因与超基性岩铜镍、铬、铂矿床有关，铜、银和汞与热液成因有关，少数与火山作用有关。

除金刚石以外，sp 型元素类的晶体物质具有分子键。在物理性质上，它们的非金属性表现突出，低硬度，低熔点，导热性、导电性为不良；随原子序数的增大，金属性逐渐增强。成因多样，内生和表生都有。

1.4　单质及其类似物的晶体化学分类

第一亚类　配位基型：金刚石（C）族、锇（Os、Ir）族、铂（Pt）族、铁（Fe）族、铜（Cu）族、锡（Sn）族、锌（Zn）族、锡钯铂（Sn、Pd、Pt）族、银汞矿（Ag_2Hg_3）族。

第二亚类　环状基型：自然硫（S）。

第三亚类　链状基型：碲（Te）族。

第四亚类　层状基型：石墨（C）族、砷（As）族。

2. 氧化物及类似物的晶体化学

本类包括金属元素氧化物（Fe_3O_4、Al_2O_3）和非金属元素氧化物（SiO_2、H_2O）。目前已发现的有200余种矿物，人工合成的晶体物质繁多。

2.1　形成氧化物及其类似物的元素

2.1.1　元素在周期表中的分布

如表8.2所示，形成氧化物及其类似物的元素有42种：H、Li、Be、O、F、Na、Mg、Al、Si、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ta、W、Hg、Tl、Pb、Bi、Th、U、Ce。氧化物矿物在地壳中分布广泛，成因多样，为岩浆、变质和表生作用的产物。可富集成铁、锰、铬、铝、钛、锡、铌、钽、铀、钍等氧化物矿床及石英、刚玉等。

表8.2　形成氧化物及其类似物的元素

	ⅠA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ			ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0
1	H																	
2	Li	Be														O	F	
3	Na	Mg											Al	Si			Cl	
4	K	Ca		Ti	V	Cr	Mn	Fe		Ni	Cu	Zn			As	Se		
5			Y	Zr	Nb	Mo					Ag	Cd		Sn	Sb	Te		
6		Ba	La		Ta	W						Hg	Tl	Pb	Bi			
7				Th	U	Ce												

2.1.2　类质同象特征

氧化物阴离子部分的主要元素是氧及少量的氯、OH和氟。氧有三种同位素O^{16}、O^{17}、O^{18}。

阳离子主要为惰性气体型离子和过渡型离子，铜型离子少见，类质同象广泛。

等价类质同象	异价类质同象
Ca、Sr、Ba	Na^+、Ca^{2+}、Y^{3+}、Ce^{3+}
Mg、Fe、Mn	Li^+、Al^{3+}

Al、Cr、V、Fe、Mn	Fe^{2+}、Sc^{3+}
Sb、Bi	Ca^{2+}、Ce^{3+}
La、Ce、Y	Fe^{2+}、Ti^{4+}
Zr、Hf	Fe^{3+}、Ti^{4+}
Zr、Th	Fe^{3+} Nb^{3+}
Ce、Th	Ti^{4+}、Nb^{5+}
Th、U	Sn^{4+}、Nb^{5+}
Nb、Ta	
Mo、W	

类质同象代换主要出现在以离子键为主的结构中，在复杂氧化物中更加广泛。在共价键为主的结构（如石英）和分子键为主的结构（如方锑矿）中，类质同象代换则较为有限。异价类质同象的代换时常导致缺席结构的产生，当缺席有序化时则会导致超结构的产生。

2.2　晶体结构特征

（1）氧化物中以离子键为主，共价键、分子键为次。阳离子主要为惰性气体型离子和过渡型离子，少见铜型离子。

（2）氧化物的晶体结构可看成阴离子氧（0.132 nm）呈最紧密堆积，阳离子充填在八面体、四面体以及其他类型的空隙中。在氧呈最紧密堆积的结构中，其垂直堆积层方向的晶胞参数常为最紧密堆积层厚（0.231 nm）的倍数。如尼日利亚石 -6H 中，氧的堆积层垂直于 *c* 轴，晶胞参数 $c = 1.378$ nm，约为氧堆积厚（0.231 nm）的 6 倍。

（3）部分氧化物中，也出现氧和大半径的阳离子共同呈最紧密堆积，而较小半径的阳离子充填其形成的空隙的情况。如钙钛矿（$CaTiO_3$）O^{2-} 和 Ca^{2+} 共同呈立方最紧密堆积，而 Ti^{4+} 充填八面体空隙中。

（4）含有大半径碱金属阳离子的氧化物中，常使氧不呈紧密堆积。在共价键、分子键为主的氧化物中，氧也难实现最紧密堆积。

（5）配位数为 4 的主要有 Be^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}；

配位数为 6 的主要有 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、V^{3+}、Ti^{4+}、Zr^{4+}、Sn^{4+}、Ta^{5+}、Nb^{5+}；

配位数为 8 的主要有 Zr^{4+}、Th^{4+}、U^{4+}；

配位数为 12 的主要有 Ca^{2+}、Na^{+}、Y^{3+}、Ce^{3+}、La^{3+}。

（6）主要为三方晶系、四方晶系、斜方晶系、单斜晶系等。氧化物结构中配位八面体的基本大小与晶胞参数之间存在着明显的依赖关系，见表 8.3。八面

体厚度（t，两相对八面体间的距离），0.22～0.24 nm；八面体棱长（l），0.28～0.30 nm；八面体高（h，两相对角顶间的距离），0.38～0.40 nm。刚玉、赤铁矿和钛铁矿的 c 轴为配位八面体厚度的6倍；钙钛矿的 a 为 TiO_6 八面体高的2倍；金红石的 c 为配位八面体的棱长；板钛矿、铌钽铁矿的 a 为八面体厚度的倍数，b 为八面体棱长的2倍。

表 8.3　氧化物中配位八面体大小同晶胞参数间的关系

名称	分子式	晶系	结构基型	晶胞参数与相当配位八面体/nm		
				a	b	c
刚玉	Al_2O_3	三方	配位	0.476		1.299≈6t
赤铁矿	Fe_2O_3	三方	配位	0.503		1.375≈6t
钛铁矿	$FeTiO_3$	三方	配位	0.508		1.403≈6t
钽铝石	$Al_4Ta_3O_{13}(OH)$	三方	配位	0.738		0.451≈2t
钙钛矿	$CaTiO_3$	单斜	架状	0.758≈2h		
金红石	TiO_2	四方	链状	0.459		0.296≈l
重钽铁矿	$FeTa_2O_6$	四方	链状	0.475		0.926≈3l
铌钽铁矿	$(FeMn)(NbTa)_2O_6$	斜方	链状	1.424≈6t	0.573≈2l	0.508
黑钨矿	$(FeMn)WO_4$	单斜	链状	0.479≈2l	0.574≈2l	0.499
板钛矿	TiO_2	斜方	层状	0.918≈4t	0.545≈2l	0.515

2.3　物性特征

①这类物质经常形成完好的晶体，配位和架状基型的晶体形态更为理想。②光学性质与阳离子成分关系密切，如阳离子为惰性气体型时表现出玻璃光泽，当阳离子为过渡型时为半金属光泽。③不同的阳离子，如过渡型元素铁、锰、铬、钛等使晶体呈现不同颜色。④力学性质除了与键性密切外，还与晶体结构基型相关。如配位、架状基型氧化物硬度较大，一般大于5.5；链状、层状基型氧化物硬度较小，具有明显解理性。⑤密度与相对原子质量有关。⑥化学键以离子键为主，并常有共价键性，使晶体熔点高、溶解度小。

2.4　晶体化学分类

2.4.1　第一亚类　配位基型

（1）简单：刚玉｛Al_2O_3｝族。

（2）复杂：尖晶石｛$(MgFe)Al_2O_4$｝族。

(3) 复杂：彭志忠石{$(Mg,Zn,Fe,Al)_4(Sn,Fe)_2(Al,\square)_{10}O_{22}(OH)_2$}。

刚玉 {Al_2O_3}

简单配位基型。三方晶系。D_{3d}^6-$R\bar{3}c$。$a_h=0.477$ nm，$c_h=1.304$ nm，$Z=6$。$a_{rh}=0.514$ nm，$\alpha=55°16'$，$Z=2$。

主要粉晶谱线：0.2085 (100)，0.2552 (92)，0.1601 (81)，0.3479 (74)，0.1374 (48)，0.2379 (42)。

O^{2-}作六方最密堆积，堆积层垂直于三次轴，Al^{3+}充填2/3八面空隙。

尖晶石{$(MgFe)Al_2O_4$}

复杂配位基型。等轴晶系，O^7-$Fd3m$。$a_0=0.808$ nm。$Z=8$。

在单位晶胞中具有32个O^{2-}离子和24个阳离子。O^{2-}离子呈立方（…ABCABC…）最紧密堆积，堆积层与三次轴方向垂直，8个A组阳离子为四次配位，充填了单位晶胞1/8的四面体空隙（64个），16个B组阳离子为六次配位，充填了单位晶胞半数的八面体空隙。完全为六次配位的阳离子层间四次和六次配位组合的阳离子层，交互地位于O离子层之间。整个结构由[AO_4]四面体和[BO_6]八面体所连成，每一角顶为一个四面体和三个八面体所共有，…OT_2OT_2…。

① 正尖晶石有8个R^{2+}在四面体位置，8+8=16个R^{3+}在八面体位置，像尖晶石亚族。$R^{2+}_{(4)}R^{3+}_{(6)}R^{3+}_{(6)}O_4$。

② 反尖晶石型有8个R^{3+}在四面体位置，8个R^{2+}和8个R^{3+}在八面体位置，像磁铁矿。$R^{3+}_{(4)}R^{2+}_{(6)}R^{3+}_{(6)}O_4$。

③ 混合型，像镁铁矿。$(R^{2+}_xR^{3+}_{1-x})(R^{2+}_xR^{3+}_{1-x}R^{3+})O_4$。

彭志忠石

复杂配位基型。三方晶系，空间群$P\bar{3}m1$，$a_0=0.5693$ nm，$c_0=1.3782$ nm，$Z=1$。一轴正晶，$\omega=1.8022$，$\varepsilon=1.8142$。

在彭志忠石-6H的晶体结构中，氧原子以…ABCACB…方式沿c轴方向作最紧密堆积排列；用阳离子的八面体配位、四面体配位可将晶体结构表示为…$OT_2OT_1OT_1$…；其中O型层全为阳离子八面体配位层，T_1型层为阳离子八面体配位与一种方向阳离子四面体配位的混合层，T_2型层为阳离子八面体配位与两种方向阳离子四面体配位的混合层。

晶体化学式：

彭志忠石-6H（中）：$(Mg,Zn,Fe,Al)_4(Sn,Fe)_2(Al,\square)_{10}O_{22}(OH)_2$

尼日利亚石-6H（尼）：$(Fe,Zn,Mg,Al)_4(Sn,Fe)_2(Al,\square)_{10}O_{22}(OH)_2$

尼日利亚石-6H（俄）：$(Zn,Fe,Mg,Al)_4(Sn,Fe)_2(Al,\square)_{10}O_{22}(OH)_2$

尼日利亚石-24R（澳）：$(Fe,Zn,Mg,Al)_6(Sn,Ti,Fe)_2(Al,\square)_{14}O_{30}(OH)_2$

彭志忠石-24R（中）：$(Mg,Fe,Zn,Al)_6(Sn,Ti)_2(Al,\square)_{14}O_{30}(OH)_2$
黑铝镁铁矿-8H（中）：$(Mg,Fe,Zn,Al)_6(Fe,Ti)_2(Al,\square)_{14}O_{30}(OH)_2$

2.4.2 第二亚类 架状基型

（1）简单：石英 $\{SiO_2\}$ 族。
（2）复杂：钙钛矿 $\{CaTiO_3\}$ 族。
α-石英 $\{SiO_2\}$
架状基型。三方晶系，D_3^4-$P3_121$ 或 D_3^6-$p3_221$。$a_0=0.4913$ nm、$c_0=0.5405$ nm。$Z=3$。主要粉晶谱线：0.425（80）、0.3343（100）、0.2456（60）、0.2281（60）、0.2236（60）。
硅氧四面体彼此以四个角顶相连接，硅氧四面体在 c 轴方向上作三次螺旋轴旋转排列。

2.4.3 第三亚类 岛状基型

如砷华 As_2O_3。

2.4.4 第四亚类 链状基型

（1）简单：金红石 $\{TiO_2\}$ 族。
（2）复杂：黑钨矿 $\{(FeMn)WO_4\}$ 族。
金红石 $\{TiO_2\}$
链状基型（简单）。四方晶系，D_{4h}^{14}-$P4_2/mmm$。$a_0=0.458$ nm，$c_0=0.295$ nm，$Z=2$。主要粉晶谱线：0.3245（100）、0.1687（50）、0.2489（41）。
氧原子作六方最紧密堆积，Ti（CN=6）阳离子位于八面体空隙中，O^{2-} 离子（CN=3）位于 Ti 阳离子为角顶所组成的平面三角的中心，$[TiO_6]$ 八面体以棱相连沿 c 轴方向排列成八面体链，链间则以 $[TiO_6]$ 八面体共角顶相连接。
TiO_6 有三种变体：金红石、板钛矿和锐钛矿，每个 $[TiO_6]$ 八面体与其他 $[TiO_6]$ 八面体共棱数分别为 2、3、4，结构稳定性递减。
TiO_6 中常含有 Fe、Nb、Ta、Sn 等。
复杂链状基型是以简单链状基型为基础结构特点发展而成的。

2.4.5 第五亚类 层状基型

（1）简单：钼华 $\{MoO_2\}$ 族。

（2）复杂：钼铋矿｛Bi_2MoO_6｝族。

3. 复杂氧化物的晶体化学

3.1　尼日利亚石－塔菲石的晶体化学

讨论尖晶石、铁钒矿、尼日利亚石（6H、24R）、彭志忠石（6H、24R）、塔菲石（8H、18R）、铁塔菲石（8H、18R）、黑铝镁铁（钛）矿系列氧化物矿物的晶体结构规律，是从氧原子最紧密堆积以及阳离子充填四面体和八面体空隙原理出发，以简单氧化物最紧密堆积结构类型金绿宝石、尖晶石、铁钒矿为基础，深入讨论复杂氧化物最紧密堆积结构类型彭志忠石、尼日利亚石、塔菲石、铁塔菲石、黑铝镁铁（钛）矿等晶体结构构筑原理。

氧最紧密堆积层可用 ABC 表示，氧最紧密堆积层也可用 ch（c 表示立方紧密堆积，h 表示六方紧密堆积）表示，阳离子充填四面体空隙和八面体空隙后，这类氧化物晶体结构可用 O、T_1、T_2 堆积方式表征（图 8.1），O 层与 T 层交替排列。O 表示全部为阳离子八面体配位的层，O 层含 Al 八面体空隙。T 层表示阳离子八面体配位与阳离子四面体配位的混合层：T_1 表示阳离子八面体配位与一种方向阳离子四面体配位的混合层，T_1 层中包含八面体加一个尖晶石式四面体和一个金绿宝石式的四面体；T_2 表示阳离子八面体配位与两种方向阳离子四面体配位的混合层，T_2 层中包含八面体加两个尖晶石式四面体。如彭志忠石-6H、尼日利亚石-6H 的晶体结构表示为…$OT_2OT_1OT_1$…，塔菲石-8H、铁塔菲石-8H 的晶体结构表示为…$OT_2OT_1OT_2OT_1$…，彭志忠石-24R、尼日利亚石-24R 的晶体结构表示为…$OT_1OT_2OT_2OT_1$…×3 等；它们的晶体结构中既有尖晶石的…OT_2OT_2…结构单位，又有铁钒矿的…OT_1OT_1…晶体结构单位。

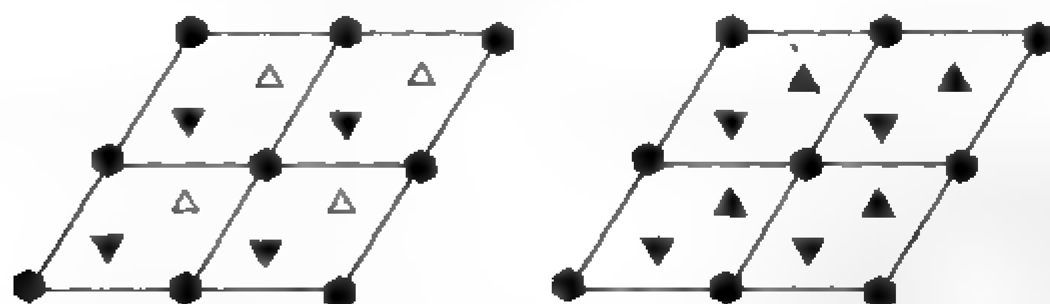


图 8.1　T_1 和 T_2 结构

▲代表尖晶石式四面体连接；△代表金绿宝石式四面体连接

在这类矿物中氧作最紧密堆积，最紧密堆积重复的层数 n 也就是多型的层数；由于结构为 O 层与 T 层相间，氧最紧密堆积的层数为偶数；由于四面体与八面体共面的不稳定结构，所以氧的堆积中没有 hh 相连情况出现；O 层可存在于

cc 或 ch 之间；T_1 层只存在于 ch 之间，T_2 层只存在于 cc 之间；类质同象替代复杂，此类矿物成分是变化范围很大，已发现有多种新矿物和新变种；矿物中的特征元素的种类和含量控制着多型，如尼日利亚石中的 Sn，彭志忠石中的 Sn、Mg，塔菲石中的 Be，铁塔菲石中的 Be、Fe 和黑铝镁铁（钛）矿中的 Mg、Fe（Ti），对多型应有新的理解。

3.2 简单氧离子最紧密堆积矿物

3.2.1 金绿宝石式晶体结构（六方最紧密堆积）

金绿宝石 $BeAl_2O_4$ 结构如图 8.2 所示，氧作六方最紧密堆积，Be 充填四面体空隙，铝充填八面体空隙。空间群为 D_{2h}^{16}-*Pmcn*；$a = 0.548$ nm，$b = 0.443$ nm，$c = 0.941$ nm，$Z = 4$。在金绿宝石结构中，四面体与八面体是共棱的。

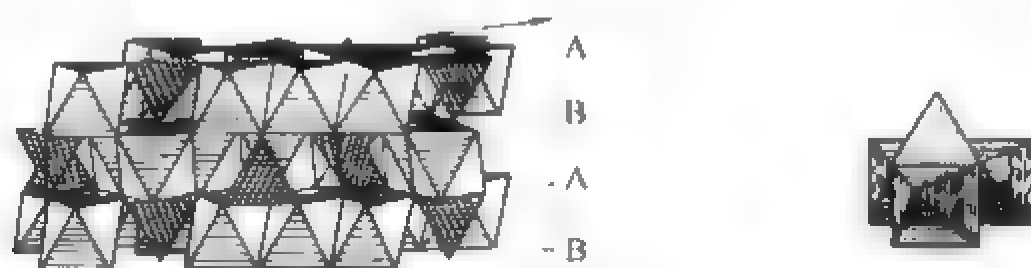


图 8.2 金绿宝石晶体结构及其结构中四面体与八面体连接

金绿宝石（AB_2O_4）晶体结构中，四面体与八面体的这种连接方式称为金绿宝石式。四面体与八面体连接的氧层应为 h 层（即六方紧密堆积层）。这种结合方式，要求配位四面体的棱长与配位八面体的棱长在尺度上相当。对 A、B 原子的半径比有一定的要求。对氧化物来讲，要求 A 原子为 Be、Si、B、P、H 等半径较小的阳离子。

3.2.2 尖晶石式晶体结构（立方最紧密堆积）

尖晶石族 AB_2O_4 型化合物中，A 组阳离子主要为二价的 Mg^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+} 等，B 组阳离子主要为三价的 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、V^{3+}、Ti^{4+} 等。A、B 组阳离子中及 A、B 组阳离子之间的类质同象替代非常普遍和复杂。空间群为 O_h^7-*Fd3m*，$a = 0.808 \sim 0.853$ nm，$Z = 8$。结构如图 8.3 所示，晶胞中有 32 个 O^{2-} 和 24 个 A、B 组阳离子。O^{2-} 沿 3 次轴方向作立方紧密堆积，形成 64 个四面体空隙和 32 个八面体空隙。24 个阳离子中，8 个 A 组阳离子为四次配位，充填 1/8 的四面体空隙；另外 16 个 B 组阳离子为六次配位，充填 1/2 的八面体空隙。

O^{2-} 作最紧密堆积，重复周期为六层，实际上是立方最紧密堆积的二倍构造，

沿 L^3 是一层八面体层，另一层是八面体和四面体层，形成…OT_2OT_2…型结构。尖晶石式结构中四面体与八面体共角顶连接方式具有较大灵活性，这种结构型有很大的容纳性，因而有较多的 AB_2X_4 化合物具有此种结构，晶体物质种类繁多。在尖晶石型结构上，四面体与八面体间进行交换，形成尖晶石、反尖晶石和混合型结构。T_2 表示阳离子八面体配位与两种方向阳离子四面体配位的混合层，T_2 层中包含八面体加两个尖晶石式四面体，四面体尖一个向上一个向下，一个八面体，如图 8.3 所示。

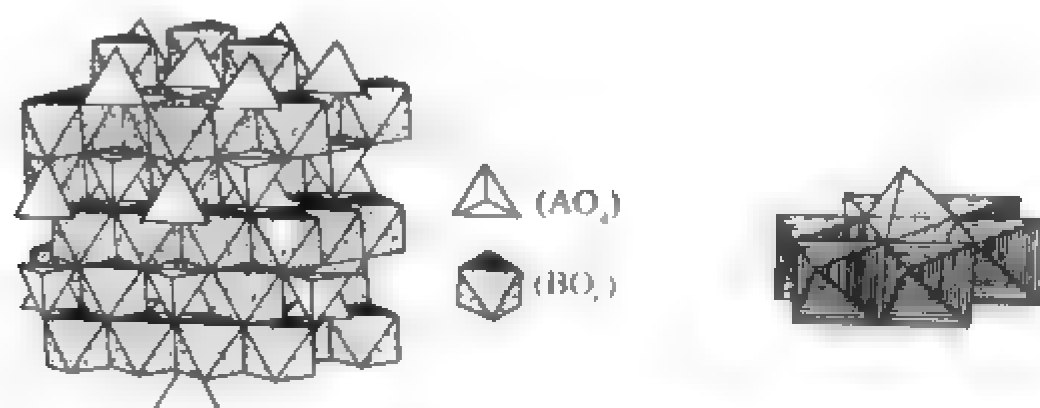


图 8.3　尖晶石晶体结构及其结构中四面体与八面体连接

尖晶石晶体结构中，T 层与 O 层共用的氧原子为 c 层（即立方最紧密堆积层）。尖晶石结构可以表达为

氧层以 ABC 表示	A	B	C	A	B	C	A
氧层以 ch 表示	c	c	c	c	c	c	c
阳离子配位		O	T_2	O	T_2	O	T_2

3.2.3　铁钒矿式四层最紧密堆积

铁钒矿（nolanite）$Fe_3V_7O_{16}$的空间群为 C_{6v}^4-$P6_3mc$，a = 0.585 nm，c = 0.929 nm，Z = 2。

铁钒矿晶体结构中氧作四层最紧密堆积…ABAC…，即…chch…，以阳离子配位多面体分布表示，…OT_1OT_1…，与尖晶石中的 T_2 有所不同。在铁钒矿的 T_1 层中，在一个晶胞范围内，有一个八面体配位，一个尖晶石式四面体配位，一个金绿宝石式四面体配位，这种 T 层称为 T_1 层（图 8.1）。铁钒矿的晶体结构可表示如下：

氧层以 ABC 表示	A	B	A	C	A	B	A
氧层以 ch 表示	c	h	c	h	c	h	c
阳离子配位		O	T_1	O	T_1	O	T_1

3.3 尼日利亚石－塔菲石－黑铝镁铁（钛）矿系列

这一类矿物为复杂氧离子最紧密堆积矿物。我国已发现这类氧化物矿物有尼日利亚石（nigerite）、彭志忠石（pengzhizhongite）、塔菲石（taaffeite）、铁塔菲石（pehrmanite）、黑铝镁铁（钛）矿（hogbomite），还有富锌尼日利亚石、富铁尼日利亚石、富锰尼日利亚石、富钛彭志忠石、彭志忠石-24R。我国完成的晶体结构测定的有尼日利亚石-6H、彭志忠石-6H、塔菲石-8H、预测晶体结构的有富钛彭志忠石-24R 等。

尼日利亚石－塔菲石-黑铝镁铁（钛）矿系列矿物的晶体结构中，氧原子层（$n \geq 6$）最紧密堆积，为了深入讨论最紧密堆积的周期和对称问题以及晶体结构规律，先了解俄罗斯结晶学家别洛夫关于最紧密堆积问题的论证。

（1）在 hc 周期中，h 的个数是奇数，那么 hc 周期是 ABC 周期的一半，如在塔菲石-8H 中，氧的层堆积方式以 ABC 表示为…ABCABACB…，以 hc 表示则为…hccchccch…，其中用 ABC 表达时的周期为 8，表达的是真实的 8 层周期，而 hc 周期则为 4。因此从表达方式来讲，ABC 周期与 hc 周期不一样。这种最紧密堆积的空间群有两种：$P6_3/mmc$ 和 $P6_3mc$。

（2）当 hc 周期中 h 的个数为偶数时，列出 h 所分开的 c 的数目，并交替给予正号和负号。如果 h 分开的 c 的数目的代数和为 3 的整数倍或零，则 hc 周期就等于 ABC 周期。这种最紧密堆积的空间群为：$P3m$，$P\bar{3}m$，$P6m2$。

（3）如果被 h 所分开的 c 的数目的代数和不是 3 的倍数，也不是零，则 hc 周期为 ABC 周期的 1/3。空间群为 $R\bar{3}m$ 和 $R3m$（立方最紧密堆积的空间群为 $Fm3m$，是 $R\bar{3}m$ 的特殊情况）。

从氧最紧密堆积层对称规律可以得到的空间群有 8 个；再考虑阳离子充填四面体和八面体空隙后，晶体结构的空间群除了可能出现这 8 种空间群外，还会出现与它们相关的子群。

尼日利亚石－塔菲石－黑铝镁铁（钛）矿系列氧化物可发现许多新型，已发现的多型有（＊表示已完成晶体结构测定）

黑铝镁铁（钛）矿：8H*，10H，12H，30H，30R，36R

彭志忠石：6H*，24R

尼日利亚石：6H*，12H，24R*

塔菲石：8H*，18R

铁塔菲石：8H，18R

此类晶体物质的结构为 O 层与 T 层相交替排列而成，即…OTOTOT…。其中，O 层：$Al_3^{VI}O_4$，充填 3/4 的八面体空隙；T 层：T_1 层中包含八面体加一个尖

晶石式四面体和一个金绿石式的四面体；T_2 层中包含八面体加两个尖晶石式四面体。

尼日利亚石－塔菲石－黑铝镁铁矿系列晶体结构有一些规律可遵循，可用以探索新矿物、预测新结构。

（1）这类晶体物质中，氧作最紧密堆积，最紧密堆积重复的层数 n 也就是多型的层数，如尼日利亚石-6H、塔菲石-8H，其中氧作六层、八层最紧密堆积。

（2）晶体结构中 O 层与 T 层相互交替出现，氧最紧密堆积的层数为偶数。

（3）由于四面体与八面体共面的结构不稳定，所以氧的堆积层没有 hh 相连的可能。

（4）O 层可存在于 cc 或 ch 之间，T_1 层存在于 ch 之间，T_2 层存在于 cc 之间。

（5）本类矿物晶体类质同象复杂，化学成分是多变的，O 层、T_1 层和 T_2 层都存在广泛的类质同象替代，因此可以形成许多新矿物或新变种。

（6）氧最紧密堆积层的空间群有 8 个，阳离子充填四面体和八面体空隙后，晶体结构的空间群除了这 8 种空间群外，还可出现与这些空间群有关的子群，R 格子的层数只能是 3 的倍数。

（7）每一种矿物晶体都具有特征元素，这些特征元素的种类和含量控制着多型变化，如塔菲石中的 Be，尼日利亚石中的 Sn，彭志忠石中的 Sn、Mg，黑铝镁铁（钛）矿中的 Mg、Fe（Ti）。不同的多型分子式不同，因此对多型应有新的理解。

3.3.1　6 层最紧密堆积

彭志忠石-6H、尼日利亚石-6H 为六层最紧密堆积的氧化物。以彭志忠石为例，空间群 D_{3d}^3-$P3m1$，$a=0.5692$（5）nm、$c=1.378$（2）nm，$Z=1$。主要粉晶谱线：0.2846（90），0.2423（100），0.1639（30），0.1545（40），0.1414（50），0.1050（30）。$D=4.22$（3）g/cm³，H 的数目大于等于 8，一轴正晶，$\omega=1.802$（2）、$\varepsilon=1.814$（2）。化学性质稳定，不溶于热盐酸或热硝酸。

根据氧最紧密堆积原理，$n=6$ 的最紧密堆积方式有两种：

①氧层以 ABC 表示　A　B　C　A　C　B

　氧层以 ch 表示　　h　c　c　h　c　c

②氧层以 ABC 表示　A　B　A　B　A　C

　氧层以 ch 表示　　c　h　h　h　c　h

第②种形式中有 hh 相连，故六层堆积只能出现第①种形式，考虑到具体的

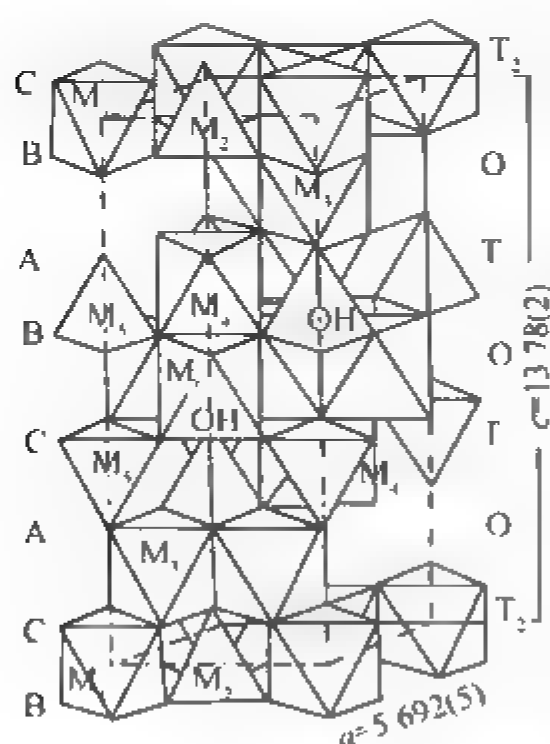


图 8.4　彭志忠石-6H 的结构
（陈敬中，2001）

阳离子充填规律，即 O、T_1、T_2 层的分布，O 层与 T 层相间排列。T_1 在 hc 之间，T_2 于 cc 之间。T_1 中，一半四面体连接为尖晶石式，一半四面体连接为金绿宝石式；T_2 中四面体连接则均为尖晶石式。

彭志忠石-6H、尼日利亚石-6H 的结构（图 8.4）可表达如下：

氧层以 ABC 表示	A	B	C	A	C	B	A
氧层以 ch 表示	h	c	c	h	c	c	h
阳离子配位		O	T_2	O	T_1	O	T_1

在 O 层中，八面体配位中阳离子为 Al；在 T_1 层中，八面体配位中阳离子为 Sn（或 Fe），尖晶石式四面体配位中阳离子为 Mg，金绿宝石式四面体配位中阳离子为空白或为 H 所占位；在 T_2 层中，八面体配位中阳离子为 Al，四面体配位中阳离子为（Zn，Fe，Al）。

因此，彭志忠石-6H 的晶体化学式可写为



$$(Mg, Zn, Fe, Al)_4(Sn, Fe)_2Al_{10}O_{22}(OH)_2$$

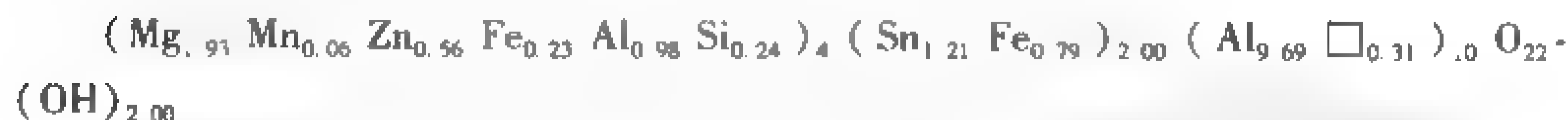
在彭志忠石的理想晶体化学式中，当 Sn^{4+} 被 Fe^{2+} 或其他元素替代之后，为了平衡电价，有 H 加入，有一部分氧为氢氧代替。H 的位置在 T_1 层的空位四面体中，在晶体化学式中，OH 的最大数为 2，并有 Al 八面体出现空位。

为了对比和讨论，计算列出了国内外的彭志忠石、尼日利亚石及其相关矿物的化学分子式和晶体化学式：

1）彭志忠石-6H（安化，板状、浅黄色，富 Mg）



$Sn_{1.21}Al_{10.67}Mg_{1.93}Fe_{1.02}Zn_{0.56}Mn_{0.06}Si_{0.24}O_{22}(OH)_{2.00}$

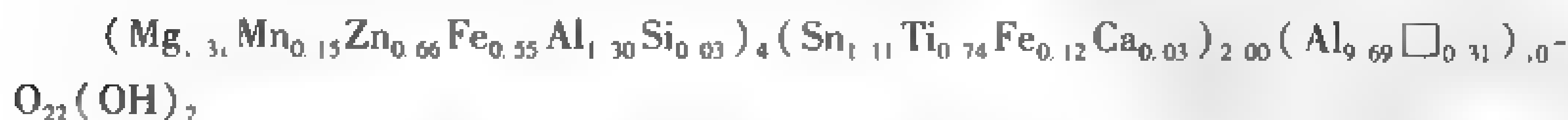


$(Mg_{1.93}Mn_{0.06}Zn_{0.56}Fe_{0.23}Al_{0.98}Si_{0.24})_4(Sn_{1.21}Fe_{0.79})_{2.00}(Al_{9.69}\square_{0.31})_{10}O_{22}\cdot(OH)_{2.00}$

2）富钛彭志忠石-6H（柿竹园，板状、浅绿色、富 Mg、Ti）



$Sn_{1.11}Ti_{0.74}Al_{10.94}Mg_{1.31}Zn_{0.66}Fe_{0.67}Mn_{0.15}Ca_{0.03}Si_{0.03}O_{22}(OH)_{2.00}$



$(Mg_{1.31}Mn_{0.15}Zn_{0.66}Fe_{0.55}Al_{1.30}Si_{0.03})_4(Sn_{1.11}Ti_{0.74}Fe_{0.12}Ca_{0.03})_{2.00}(Al_{9.69}\square_{0.31})_{10}\cdot O_{22}(OH)_2$

3）锌尼日利亚石（柿竹园，板状、浅绿色、富 Zn、Fe）

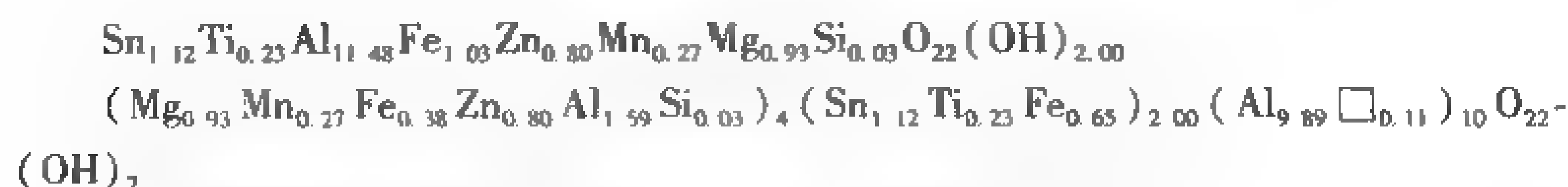


$Sn_{1.51}Al_{10.93}Zn_{1.19}Fe_{1.08}Mn_{0.41}Mg_{0.53}Si_{0.19}O_{22}(OH)_{2.00}$



$(Zn_{1.19}Mg_{0.53}Mn_{0.41}Fe_{0.59}Al_{1.09}Si_{0.19})_4(Sn_{1.51}Fe_{0.49})_{2.00}(Al_{9.84}\square_{0.16})_{10}O_{22}(OH)_2$

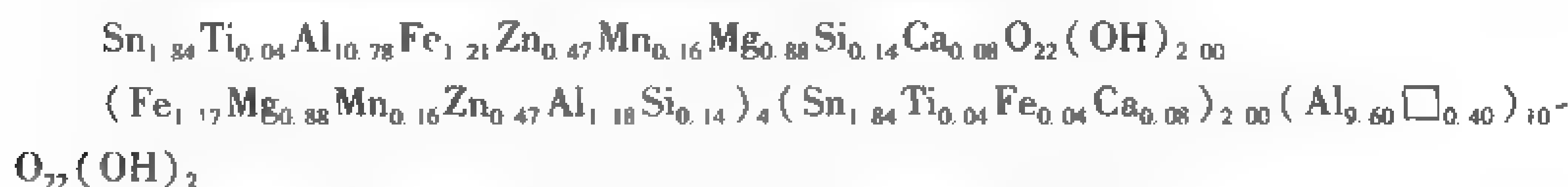
4）尼日利亚石（野鸡尾，板状，Fe、Zn、Mg、Mn 均衡）



$Sn_{1.12}Ti_{0.23}Al_{11.48}Fe_{1.03}Zn_{0.80}Mn_{0.27}Mg_{0.93}Si_{0.03}O_{22}(OH)_{2.00}$

$(Mg_{0.93}Mn_{0.27}Fe_{0.38}Zn_{0.80}Al_{1.59}Si_{0.03})_4(Sn_{1.12}Ti_{0.23}Fe_{0.65})_{2.00}(Al_{9.89}\square_{0.11})_{10}O_{22}$-$(OH)_2$

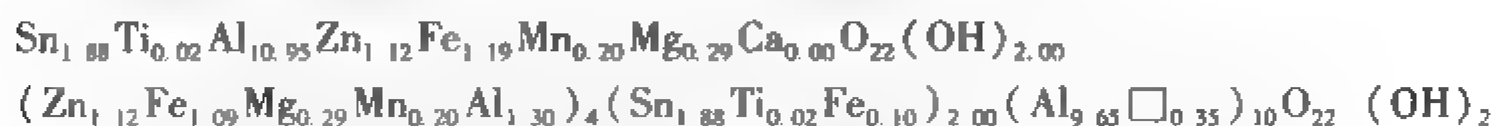
5）富铁镁尼日利亚石（临武，板状、褐色，富 Fe、Mg）



$Sn_{1.84}Ti_{0.04}Al_{10.78}Fe_{1.21}Zn_{0.47}Mn_{0.16}Mg_{0.88}Si_{0.14}Ca_{0.08}O_{22}(OH)_{2.00}$

$(Fe_{1.17}Mg_{0.88}Mn_{0.16}Zn_{0.47}Al_{1.18}Si_{0.14})_4(Sn_{1.84}Ti_{0.04}Fe_{0.04}Ca_{0.08})_{2.00}(Al_{9.60}\square_{0.40})_{10}$-$O_{22}(OH)_2$

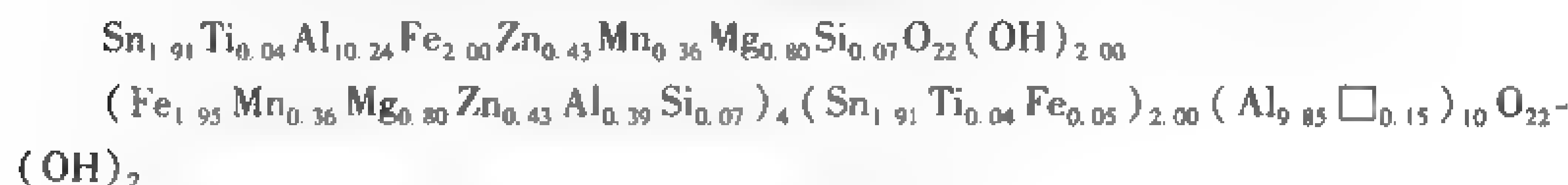
6）富锌铁尼日利亚石（临武，板状、蓝绿色，富 Zn、Fe）



$Sn_{1.88}Ti_{0.02}Al_{10.95}Zn_{1.12}Fe_{1.19}Mn_{0.20}Mg_{0.29}Ca_{0.00}O_{22}(OH)_{2.00}$

$(Zn_{1.12}Fe_{1.09}Mg_{0.29}Mn_{0.20}Al_{1.30})_4(Sn_{1.88}Ti_{0.02}Fe_{0.10})_{2.00}(Al_{9.65}\square_{0.35})_{10}O_{22}(OH)_2$

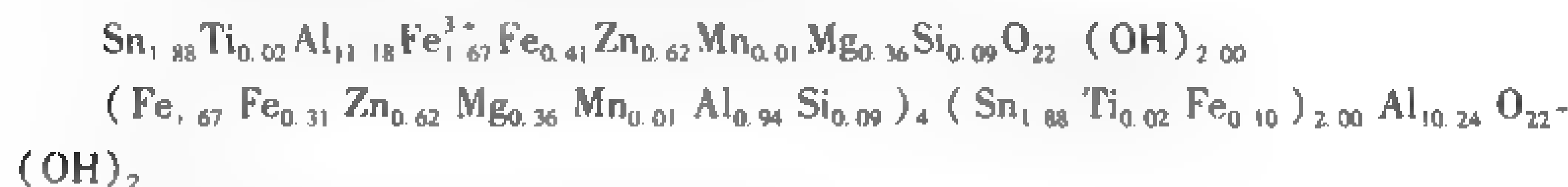
7）铁尼日利亚石（临武，板状、黑绿色，富（Fe，Mn）、Mg）



$Sn_{1.91}Ti_{0.04}Al_{10.24}Fe_{2.00}Zn_{0.43}Mn_{0.36}Mg_{0.80}Si_{0.07}O_{22}(OH)_{2.00}$

$(Fe_{1.95}Mn_{0.36}Mg_{0.80}Zn_{0.43}Al_{0.39}Si_{0.07})_4(Sn_{1.91}Ti_{0.04}Fe_{0.05})_{2.00}(Al_{9.85}\square_{0.15})_{10}O_{22}$-$(OH)_2$

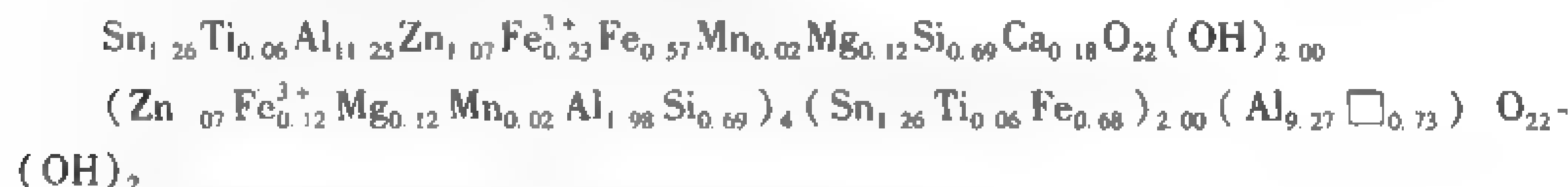
8）铁尼日利亚石（尼日利亚，板状，富 Fe）



$Sn_{1.88}Ti_{0.02}Al_{11.18}Fe^{3+}_{1.67}Fe_{0.41}Zn_{0.62}Mn_{0.01}Mg_{0.36}Si_{0.09}O_{22}(OH)_{2.00}$

$(Fe_{1.67}Fe_{0.31}Zn_{0.62}Mg_{0.36}Mn_{0.01}Al_{0.94}Si_{0.09})_4(Sn_{1.88}Ti_{0.02}Fe_{0.10})_{2.00}Al_{10.24}O_{22}$-$(OH)_2$

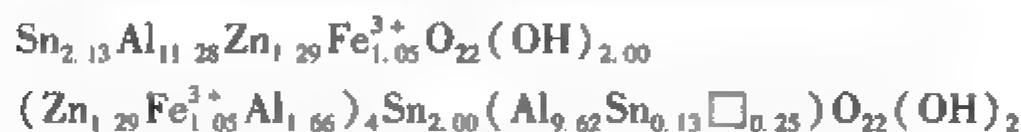
9）富锌尼日利亚石（俄罗斯，板状）



$Sn_{1.26}Ti_{0.06}Al_{11.25}Zn_{1.07}Fe^{3+}_{0.23}Fe_{0.57}Mn_{0.02}Mg_{0.12}Si_{0.69}Ca_{0.18}O_{22}(OH)_{2.00}$

$(Zn_{1.07}Fe^{3+}_{0.12}Mg_{0.12}Mn_{0.02}Al_{1.98}Si_{0.69})_4(Sn_{1.26}Ti_{0.06}Fe_{0.68})_{2.00}(Al_{9.27}\square_{0.73})O_{22}$-$(OH)_2$

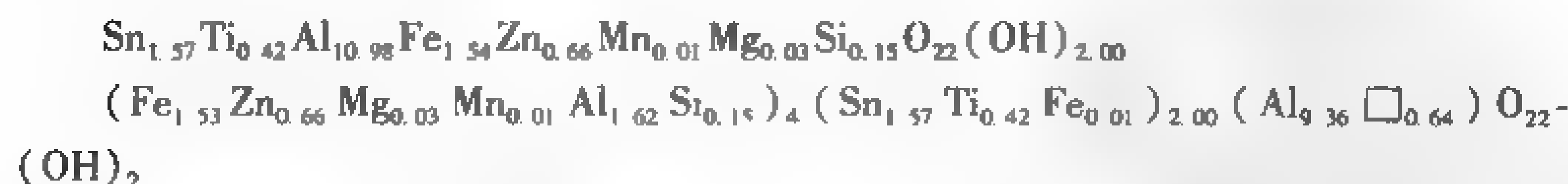
10）富锌铁尼日利亚石（巴西，板状，富 Zn、Fe）



$Sn_{2.13}Al_{11.28}Zn_{1.29}Fe^{3+}_{1.05}O_{22}(OH)_{2.00}$

$(Zn_{1.29}Fe^{3+}_{1.05}Al_{1.66})_4Sn_{2.00}(Al_{9.62}Sn_{0.13}\square_{0.25})O_{22}(OH)_2$

11）铁尼日利亚石（葡萄牙，板状，富 Fe）



$Sn_{1.57}Ti_{0.42}Al_{10.98}Fe_{1.54}Zn_{0.66}Mn_{0.01}Mg_{0.03}Si_{0.15}O_{22}(OH)_{2.00}$

$(Fe_{1.53}Zn_{0.66}Mg_{0.03}Mn_{0.01}Al_{1.62}Si_{0.15})_4(Sn_{1.57}Ti_{0.42}Fe_{0.01})_{2.00}(Al_{9.36}\square_{0.64})O_{22}$-$(OH)_2$

从上面所列的尼日利亚石类氧化物的化学分子式和晶体化学式可以看出，安化的彭志忠石为浅黄色，富 Mg；柿竹园的富钛彭志忠石为浅绿色，富 Mg、Ti；柿竹园还有锌尼日利亚石为浅绿色，富 Zn、Fe；野鸡尾的尼日利亚石中 Fe、Zn、Mg、Mn 含量较为均衡，临武的富铁镁尼日利亚石为褐色，富 Fe、Mg；临武还有富锌铁尼日利亚石为蓝绿色，富 Zn、Fe；临武还发现铁尼日利亚石黑绿色，

富（Fe，Mn）、Mg；尼日利亚发现的尼日利亚石应为富铁尼日利亚石；俄罗斯发现的尼日利亚石应为富锌尼日利亚石；巴西的尼日利亚石为富锌铁尼日利亚石，葡萄牙的尼日利亚石为富铁尼日利亚石。

尼日利亚石晶体结构中，不同结晶学位置的类质同象代替都十分广泛、极为复杂，这一点犹如尖晶石类物质。Sn 被 Fe 代替后有 H 掺入结构，在形成尼日利亚石过程中起重要作用，尼日利亚石由尖晶石在热液作用下转变而成。

3.3.2 8 层最紧密堆积

在我国湖南安化、临武、柿竹园先后发现了塔菲石、铁塔菲石、黑铝镁铁（钛）矿、富锡的黑铝镁铁矿-8H 等。塔菲石晶体结构是由我国测定的（图 8.5）。

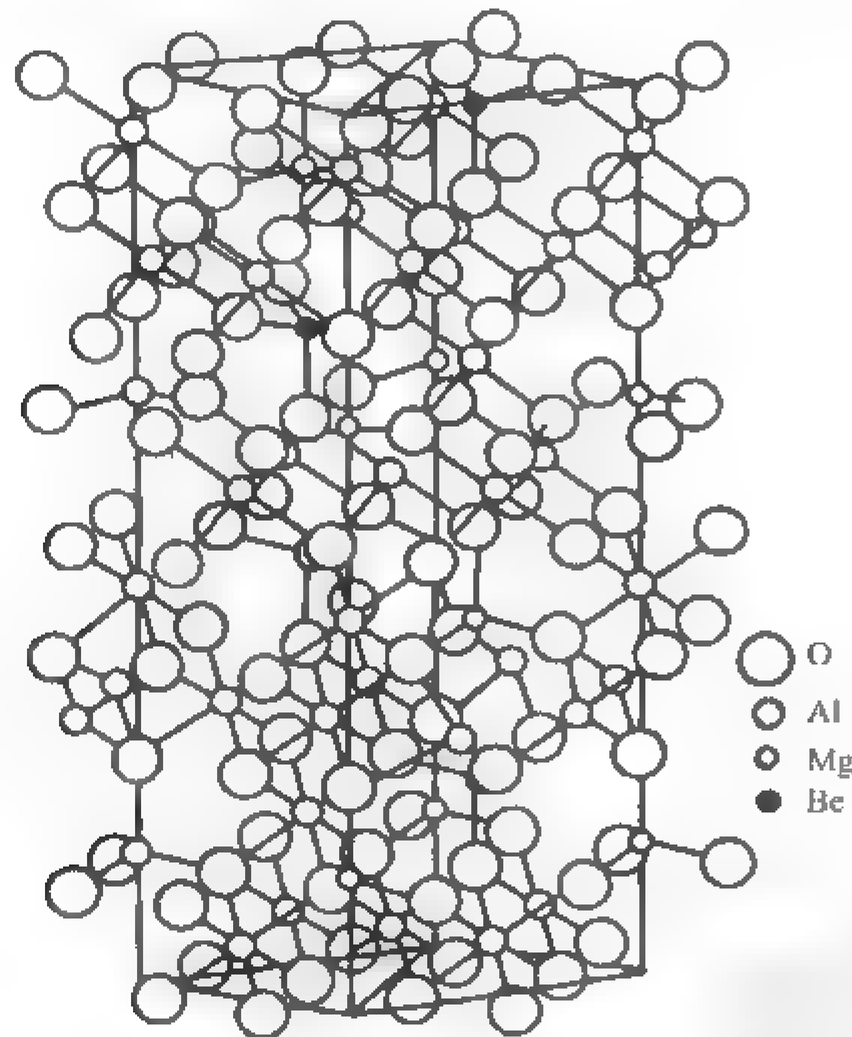


图 8.5 塔菲石-8H 的晶体结构（彭志忠 等，1963）

8 层最紧密堆积（$n=8$）的方式有 6 种，但只有一种符合 hh 不相靠的规律，即

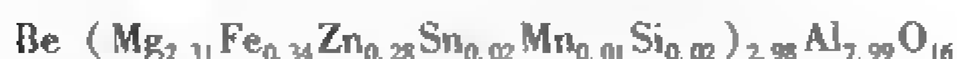
氧层以 ABC 表示	A	B	C	A	B	A	C	B
氧层以 ch 表示	h	c	c	c	h	c	c	c
阳离子配位	O	T_2	O	T_1	O	T_2	O	T_1

塔菲石-8H、铁塔菲石-8H和黑铝镁铁（钛）矿-8H具有此种结构，塔菲石-8H的晶体化学式可写成Be（Mg，Fe$)_3Al_8O_{16}$。

为了对比和讨论，计算列出了湖南临武的塔菲石和铁塔菲石氧化物的化学分子式和晶体化学式：

1）塔菲石（柱状、无色）


$Mn_{0.01}Mg_{2.31}Al_{7.99}Si_{0.02}Sn_{0.02}Zn_{0.28}Fe_{0.34}Be_{1.00}O_{16}$


$Be(Mg_{2.31}Fe_{0.34}Zn_{0.28}Sn_{0.02}Mn_{0.01}Si_{0.02})_{2.98}Al_{7.99}O_{16}$

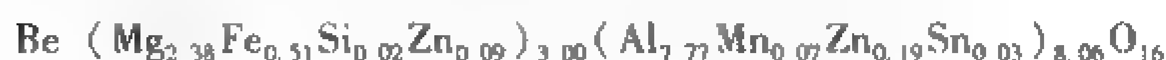
2）塔菲石（板状、浅褐色）


$Mn_{0.08}Mg_{2.11}Al_{7.87}Si_{0.01}Sn_{0.01}Zn_{0.11}Fe_{0.84}Be_{1.00}O_{16}$


$Be(Mg_{2.11}Fe_{0.84}Si_{0.01}Zn_{0.4})_{3.00}(Al_{7.87}Mn_{0.08}Sn_{0.01}Zn_{0.07})_{8.03}O_{16}$

3）塔菲石（柱状、浅绿色）


$Mn_{0.07}Mg_{2.38}Al_{7.77}Si_{0.02}Sn_{0.03}Zn_{0.28}Fe_{0.51}Be_{1.00}O_{16}$

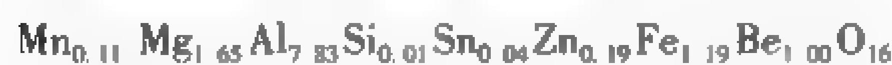

$Be(Mg_{2.38}Fe_{0.51}Si_{0.02}Zn_{0.09})_{3.00}(Al_{7.77}Mn_{0.07}Zn_{0.19}Sn_{0.03})_{8.06}O_{16}$

4）富铁塔菲石（柱状、绿色，富Fe）


$Mn_{0.13}Mg_{1.58}Al_{7.85}Si_{0.04}Sn_{0.02}Zn_{0.33}Fe_{1.05}Be_{1.00}O_{16}$


$Be(Mg_{1.58}Fe_{1.05}Si_{0.05}Zn_{0.33})_{3.01}(Al_{7.85}Sn_{0.02}Mn_{0.13})_{8.00}O_{16}$

5）富铁塔菲石（柱状、深绿色，富Fe）


$Mn_{0.11}Mg_{1.65}Al_{7.83}Si_{0.01}Sn_{0.04}Zn_{0.19}Fe_{1.19}Be_{1.00}O_{16}$


$Be(Mg_{1.65}Fe_{1.19}Si_{0.01}Zn_{0.15})_{2.85}(Al_{7.83}Mn_{0.11}Sn_{0.04}Zn_{0.04})_{4.14}O_{16}$

在湖南一些地区发现的塔菲石、铁塔菲石均为8H多型，从塔菲石的化学分子式和晶体化学式计算结果对比看，铁类质同象代替镁是塔菲石从无色变为绿色直至深绿色铁塔菲石的原因。

3.3.3　18层最紧密堆积

已发现的、具有18R结构的塔菲石，一种是澳大利亚的塔菲石-18R，还有一种是芬兰的铁塔菲石-18R（1980年第26届地质大会上报告时称为铁塔菲石）。

18层（$n=18$）最紧密堆积形式有4种，具有R格子符合条件的只有一种，其形式为hccchc×3，已发现的氧化物为塔菲石-18R，在成分上，铁类质同象代替镁。推测其晶体结构为

氧层以ABC表示	A	B	C	A	B	A
氧层以ch表示	h	c	c	c	h	c
阳离子配位	O	T_2	O	T_1	O	T_1

对比两种塔菲石的理论化学式：

塔菲石-8H　　$Be(Mg,Fe)_3Al_8O_{16}$

铁塔菲石-8H　　$Be(Fe,Mg)_3Al_8O_{16}$

塔菲石-18R　　$Be_2(Mg,Fe)_4Al_{12}O_{24}$

铁塔菲石-18R　　$Be_2(Fe,Mg)_4Al_{12}O_{24}$

塔菲石-18R 与塔菲石-8H 比较，含有较多的 Be：

①芬兰的铁塔菲石-18R 的 Be 含量 4.9%；

②澳大利亚的塔菲石-18R 的 Be 含量 5.5%；

③斯里兰卡的塔菲石-8H 的 Be 含量 4.32%；

④湖南的塔菲石-18H 的 Be 含量 4.5%。

从塔菲石-8H 和塔菲石-18R 的不同多型的化学分子式的差异可看出，塔菲石-18R中 1 个铍与 12 个氧相对应，塔菲石-8H 中 1 个铍与 16 个氧相对应，一种氧化物矿物的各种多型成分常常是不一样的，甚至成分不同是产生多型的主要原因。

3.3.4　24 层最紧密堆积

在澳大利亚发现有尼日利亚石-24R，在我国湖南等地发现彭志忠石-24R、富钛彭志忠石-24R。

彭志忠石-24R 多型发现于湖南柿竹园锡矿区，它产于燕山早期黑云母花岗岩与泥盆系灰岩的接触带中，也是一种高温热液蚀变矿物。该地区彭志忠石富含钛，是钛彭志忠石变种。该矿物呈黄褐色，透明、玻璃光泽，密度 4.10 g/cm^3，维氏硬度 1280 kg/mm^2，一轴晶（－），$\omega = 1.81$，$\varepsilon = 1.78$。空间群 $R\bar{3}m$，$a = 0.573$ nm，$c = 5.570$ nm，$Z = 3$。

24 层最紧密堆积（$n = 24$）中符合本系列规律的形式有两种，即

$24R_1$	h	c	h	c	c	c	c	c	×3
$24R_2$	h	c	c	h	c	c	c	c	×3

澳大利亚发现的尼日利亚石-24R 为 $24R_2$，其结构可以表达为

氧层以 ABC 表示	A	C	B	A	B	C	A	B	×3
氧层以 ch 表示	h	c	c	h	c	c	c	c	×3
阳离子配位	T_1	O	T_1	O	T_2	O	T_2	O	×3

尼日利亚石-24R 的晶体化学式为



$$(Zn,Fe,Mg,Al)_6(Sn,Ve)_2(Al,\square)_{14}O_{30}(OH)_2$$

(1) 与澳大利亚的尼日利亚石-24R 的化学分子式对比，彭志忠石-24R 化学分子式为



$$Sn_{1.38}Al_{14.36}Mg_{1.71}Fe_{0.86}Mn_{0.22}Zn_{0.76}Ti_{1.49}Ca_{0.05}Si_{0.07}O_{30}(OH)_2$$

澳大利亚的尼日利亚石-24R 的化学分子式：



$$Sn_{2.01}Al_{14.69}Fe_{2.76}Zn_{1.42}Mn_{0.06}Si_{0.21}O_{30}(OH)_2$$

(2) 与澳大利亚的尼日利亚石-24R 的晶体化学式对比，彭志忠石-24R 晶体化学式为



$$(Mg_{1.71}Fe_{0.86}Zn_{0.76}Mn_{0.22}Si_{0.07}Al_{2.38})_6(Sn_{1.38}Ti_{0.62})_2(Al_{11.98}Ti_{0.87}Ca_{0.05}\square_{1.10})_{14}O_{30}(OH)_2$$

澳大利亚的尼日利亚石-24R 的晶体化学式为



$$(Fe_{2.76}Zn_{1.42}Mn_{0.06}Si_{0.21}Al_{1.55})_6(Sn_{2.01})_2(Al_{13.14}\square_{0.86})_{14}O_{30}(OH)_2$$

将尼日利亚石-24R 的成分与前述尼日利亚石-6H 对比，可以看出两者的分子式的差别。按理论分子式，尼日利亚石-6H 应比 24R 含 Sn 较多，Grey 甚至认为，正是 Sn 含量控制着尼日利亚石的多型。

我国湖南发现的富钛尼日利亚石-24R 多型是否与澳大利亚尼日利亚石同构，可先从氧最紧密堆积原理来讨论，24R 可能的多型有 $24R_1$、$24R_2$ 堆积形式，再考虑阳离子充填四面体和八面体空隙分布情况，24R 可以有三种可能的结构形式。

氧层以 ch 表示	h	c	h	c	c	c	c	c
$24R_1$ 阳离子配位（1 种）	O	T_1	O	T_2	O	T_2	O	T_1
阳离子配位（同上）	T_1	O	T_1	O	T_2	O	T_2	O
氧层以 ch 表示	h	c	c	h	c	c	c	c
$24R_2$ 阳离子配位（2 种）	O	T_2	O	T_1	O	T_2	O	T_1
阳离子配位（3 种）	T_1	O	T_1	O	T_2	O	T_2	O

因此，湖南柿竹园富钛尼日利亚石-24R 的结构是三种可能的 24R 结构形式中的哪一种，还应认真测定，不能套用澳大利亚的尼日利亚石-24R 晶体结构。

湖南柿竹园发现的彭志忠石-24R，从化学分子式和晶体化学式看，除富含 Sn、Al、Mg 以外还富含钛，是一种富钛彭志忠石-24R。它处在彭志忠石与黑铝镁钛矿的过渡位置，可能与尼日利亚石-24R 同构，但从最紧密堆积规律分析还有其他可能。从这些相似矿物的晶体化学通式，可看出它们的密切关系和不同特点。



尼日利亚石-24R：$(Fe,Zn,Mg,Al)_6(Sn,Fe)_2(Al,\square)_{14}O_{30}(OH)_2$



彭志忠石-24R：$(Mg,Fe,Zn,Al)_6(Sn,Fe)_2(Al,\square)_{14}O_{30}(OH)_2$



钛彭志忠石-24R：$(Mg,Fe,Zn,Al)_6(Sn,Ti)_2(Al,\square)_{14}O_{30}(OH)_2$



黑铝镁钛矿-8H：$(Mg,Fe,Zn,Al)_6(Ti,Fe)_2(Al,\square)_{14}O_{30}(OH)_2$

如果钛彭志忠石中钛的含量增加、锡的含量减少，将会形成富锡的黑铝镁钛矿。

第九章　硅酸盐晶体化学

已知的硅酸盐矿物共有600余种，占已知矿物种的1/4，广泛分布在各种类型的岩石之中，主要形成造岩矿物、脉石矿物、非金属矿物矿产资源。硅酸盐是人工合成晶体的重要一员，在高科技工作中占有重要的地位。

长期以来，硅酸盐的研究成为晶体结构、晶体化学、固体物理、材料科学、成因矿物学、造岩矿物学、宝玉石学等学科的重点研究对象。

硅（Si）在自然界是一种分布极广的元素，它在自然界中有三种同位素：^{28}Si、^{29}Si、^{30}Si。构成硅酸盐矿物的主要是^{28}Si，^{30}Si只在低温条件下产出。^{28}Si在自然界以四价阳离子形式存在（离子半径为0.039 nm），除了硅与氧形成分布极广的SiO_2以外，硅主要是与氧结合构成各种形式的络阴离子，同其他阳离子结合形成硅酸盐矿物。

1. 硅酸盐矿物的化学组成

1.1　形成硅酸盐矿物的造种元素

形成硅酸盐矿物的造种元素如表9.1所示。

表9.1　形成硅酸盐矿物的造种元素

	ⅠA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ			ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0
1	H																	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe		Ni	Cu	Zn			As			
5		Sr	Y	Zr	Nb									Sn	Sb			
6	Cs	Ba	TR	Hf										Pb	Bi			
7				Th	U													

1.2　硅酸盐晶体中的阳离子配位

形成硅酸盐的造种元素有41种（表9.1），除了构成阴离子的元素以外，常

见的硅酸盐矿物的阳离子及配位形式有

配位数为4的B^{3+}、Be^{2+}、Al^{3+}、Ti^{4+}、Fe^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{3+}，Mg^{2+}；

配位数为5的Al^{3+}；

配位数为6的Al^{3+}、Ti^{4+}、Mg^{2+}、Li^{+}、Zr^{4+}、Mn^{2+}、Ca^{2+}、Fe^{2+}、Sc^{3+}；

配位数为7的Ca^{2+}；

配位数为8的Zr^{4+}、Na^{+}、Ca^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}；

配位数为12的K^{+}、Ba^{2+}。

配位数相同或相近的离子间存在着广泛的类质同象代替，所以使硅酸盐矿物晶体化学成分及结构变得非常复杂。

1.3　硅酸盐晶体中的阴离子特征

常见的附加阴离子有OH^-、O^{2-}、F^-、Cl^-、S^{2-}、$[PO_4]^{3-}$、$[SO_4]^{2-}$、$[CO_3]^{2-}$。阴离子之间也存在着复杂普遍的类质同象代替。

硅酸盐中除了OH^-外，还常有H_2O分子参加到骨架空隙中成为吸附水，如沸石的架状空洞中存在的水分子。此外，还可以H_3O^+形式作为阳离子参加到骨架中去，如角闪石中的H_3O^+离子。

Al^{3+}、Ge^{4+}的离子半径分别为0.046 nm、0.044 nm，与Si^{4+}离子极为相近，络阴离子中的Si^{4+}常可被Al^{3+}、Ge^{4+}所代替。Al^{3+}代替Si^{4+}的现象极为普遍，在硅酸盐中具有重要意义。Al^{3+}配位数介于4与6之间，所以Al^{3+}常以两种配位数参加到硅酸盐中去，当Al^{3+}配位数为4时，则代替Si^{4+}形成铝氧四面体参与硅氧骨干，这对硅酸盐晶体结构起着重要作用。当Al^{3+}配位数为6时，则作为一般铝氧八面体连接硅氧骨干。在岩浆晚期，Ge^{4+}的含量增加，提供了Ge^{4+}代替Si^{4+}的机会。

2. 硅酸盐的晶体结构特征

2.1　硅氧骨干的基本特征

对硅酸盐的晶体结构已有比较系统的研究。硅酸盐的晶体结构是以硅氧四面体作为基本结构单位。Si在四个氧的中心，形成硅氧四面体，Si—O平均键长为0.162 mm，O—O平均键长为0.264 mm，O—Si—O键角的理论值为109.5°；随着岛状硅酸盐到架状硅酸盐，Si—O键长约从0.1630 nm减少到0.1603 nm。当Si被B^{3+}、Be^{2+}代替时，T—O（T为四面体中心阳离子）键长缩小；当被Al^{3+}、Ge^{4+}、Fe^{2+}、Ti^{4+}代替时，则T—O键长增加；当Si—O为0.1603 nm时，Al—O为0.1716 nm。此外，T—O键长的变化与O—T—O键角成反比。随着Si被其他

离子代替，四面体的形状亦将发生变化，对结构产生一定的影响。

在硅酸盐的晶体结构中，硅氧四面体除了以单四面体形式存在外，许多情况下以共角顶方式连接成双四面体、环、链、层和架等骨干。这些骨干再同其他阳离子结合而构成各种结构基型的硅酸盐，如双四面体岛状基型、环状基型、链状基型、层状基型和架状基型的硅酸盐。单纯由一种硅氧四面体组成的硅酸盐，称为单一硅酸盐。实际上，在硅酸盐中更多见到的是硅氧四面体（或硅氧四面体骨干）与铝氧四面体、硼氧四面体、铍氧四面体、钛氧八面体（或 $[TiO_5]$ 单维）等以共角顶方式连接成各种骨干，它们再同其他阳离子结合构成各种基型的硅酸盐，分别称之为铝硅酸盐、硼硅酸盐、铍硅酸盐、钛硅酸盐。它们与通常所谓的铝的硅酸盐等在概念上有所不同。以铝硅酸盐为例加以说明：如叶蜡石 $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ 和白云母 $K\{Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2\}$，前者是铝的硅酸盐，其层状骨干完全是由单一的硅氧四面体组成，再同硅氧骨干以外的阳离子 Al 相结合，这种 Al 阳离子并未参与骨干，而是以六次配位形式构成铝氧八面体，并与层状骨干以共棱方式连接。而白云母的层状骨干是由硅氧四面体和铝氧四面体联合组成，这种铝硅层状骨干再同铝氧八面体六次配位的 Al 离子和十二次配位的 K 离子所构成的铝氧配位八面体和钾氧配位多面体以共棱方式相结合。白云母实际上是一种 K 和 Al 的铝硅酸盐。又例如蓝晶石 $Al_2[SiO_4]O$ 和硅线石 $Al[AlSiO_5]$，前者的晶体结构是由硅氧四面体同 $[AlO_6]$ 八面体共棱结合而成的，为铝的硅酸盐；后者是由硅氧四面体和铝氧四面体共角顶连接而成的链，再同 $[AlO_6]$ 八面体共棱结合而成的，为铝的铝硅酸盐。

2.2 阳离子配位的基本特征

在硅酸盐的晶体结构中，硅氧四面体的连接方式同与之结合的其他阳离子的种类之间存在着一定的内在联系。从晶体化学角度看，硅氧四面体的连接方式必然要同与之结合的其他阳离子相适应，致使硅氧骨干的形式在很大程度上取决于阳离子的大小及其配位多面体的形式。硅氧骨干以外的阳离子可分成中等阳离子和大阳离子两类。中等阳离子主要是六次配位的 Al^{3+}、Mg^{2+}、Fe^{2+} 及 Mn、Ti 等阳离子，配位多面体的棱长为0.26～0.28 nm，与 $[SiO_4]$ 四面体棱长大致吻合，故与此相适应结合的硅氧骨干以孤立的 $[SiO_4]$ 四面体为主。大阳离子主要是 Ca^{2+}、K^+、Na^+、Ba^{2+} 等阳离子，其配位多面体棱长远超过 $[SiO_4]$ 四面体的棱长，所以与这类阳离子配合形成的硅氧骨干就不完全是孤立的 $[SiO_4]$ 四面体，而是与 $[SiO_4]$ 连接成的双四面体、环、链等相适应。大阳离子或存在于层状硅氧骨干之间，或充填于架状骨干的大空隙中，起着连接层或平衡电价的作用。

3. 硅酸盐矿物的分类

硅酸盐矿物种类多、结构类型复杂，可按岛状、环状、链状、层状及架状基型的晶体结构进行分类，其特征分述如下。

3.1　岛状基型硅酸盐

岛状基型硅酸盐分为简单岛状基型、复杂岛状基型。根据岛的类型的不同，可分为四面体岛状基型、双四面体岛状基型和两种岛型共存的岛状基型。图 9.1 为不同类型的岛状基型。

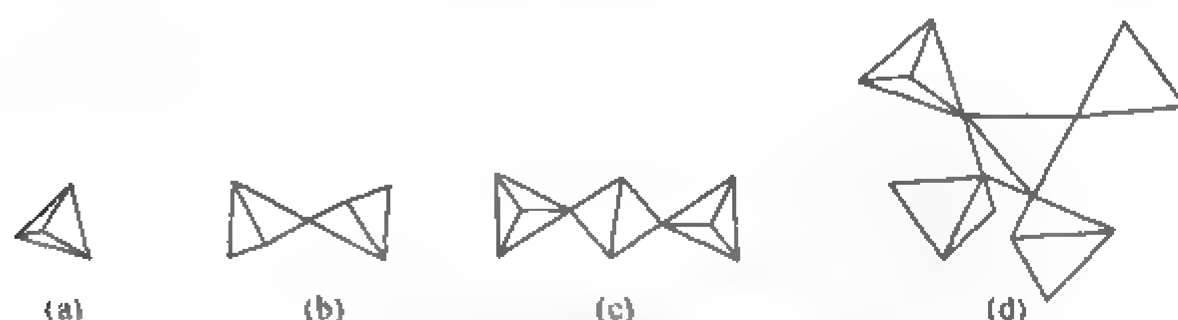


图 9.1　不同类型的岛状基型硅氧骨干
(a) 孤立硅氧四面体；(b) 双硅氧四面体；
(c) 三硅氧四面体；(d) 中心为铝氧四面体，其他硅氧四面体

3.1.1　岛状基型硅酸盐晶体结构

(1) 在四面体岛状基型中，硅氧四面体 $[SiO_4]^{4-}$ 在晶体结构中孤立地呈岛状存在。硅氧四面体的四个角顶完全为活性氧，通过这些活性氧与其他阳离子（主要有 Ca、Al、Mg、Fe、Mn、Zn、Ce、Y 等）相结合。大多数矿物各自具有独特的结构型，如橄榄石族、石榴子石族矿物。

(2) 双四面体岛状基型中的岛型为双四面体 $[Si_2O_7]^{6-}$，它在晶体结构中孤立地呈岛状存在。双四面体是由两个四面体共一个角顶组成的，具有 6 个活性氧，分别同其他阳离子（主要是 Ca、Na、Fe、Mn、Ti、Zr、Pb 等）结合。几乎每个族种都具有各自独特的结构类型。

(3) 在两种岛型共存的岛状基型中有硅氧四面体和双四面体共存、硅氧四面体和 $[Si_3O_{10}]$ 共存、硅氧四面体和 $[AlSi_4O_{16}]$ 共存，与之结合的阳离子主要有 Ca、Al、Mg、Fe、Mn 等。硅氧四面体和双四面体共存的岛状基型，如绿帘石族的锰硅铝矿是硅氧四面体和 $[Si_3O_{10}]$ 共存的例子，其结构中的 $[Si_3O_{10}]$ 为三重四面体［图 9.1 (c)］、硅氧四面体和 $[AlSi_4O_{16}]$ 共存的岛状基型，如氯

黄晶中［$AlSi_4O_{16}$］的中心四面体为［AlO_4］，其他为［SiO_4］，如图 9.1（d）所示。

3.1.2 岛状基型硅酸盐的物性

岛状基型硅酸盐在形态和物理性质上因岛型的不同而存在着差异。在四面体岛状基型中，硅氧四面体本身的等轴性使晶体具有近似等轴状的外形，重折率小，多色性和吸收性较弱，常具有中等至不完全的多方向解理。四面体岛状基型硅酸盐的原子堆积密度较大，一般具有硬度大、密度大和折射率高的特点。双四面体岛状基型晶体则不完全相同，在晶体外形上往往具有等轴状到一向延长的特征，晶体的硬度、折射率稍有偏低，表现出稍大的异向性，重折率、多色性和吸收性都有所加大或增强，这显然是与晶体结构中所存在的非等轴性的双四面体有关。此外，对于少量含水或附加阴离子（OH^-、F^-）的岛状基型晶体来说，其硬度、密度、折射率皆有所降低。

3.2 环状基型硅酸盐

环状基型硅酸盐分为简单环状基型、复杂环状基型。环状基型的硅氧骨干由硅氧四面体共角顶相连，并封闭成环。在硅酸盐中，有 7 种不同类型的环，这 7 种环又分两类，即单层环和双层环。单层环有三环［Si_3O_9］、四环［Si_4O_{12}］、六环［Si_6O_{18}］、九环［Si_9O_{27}］和斧石环（图 9.2）。双层环有双四环［Si_8O_{20}］和双六环［$Si_{12}O_{30}$］（图 9.3）。环状基型硅酸盐中拥有矿物种的多少依次为六环和双六环、三环和四环、双四环、斧石环和九环。在环状硅酸盐中连接环的主要阳离子有 Ca、Na、K、Al、Fe、Mn、Mg、Li、Zr 等。一般在环的大空隙中，常为水分子、OH^-或较大阳离子所占据。

3.2.1 环状基型硅酸盐晶体结构

（1）三环［图 9.2（a）］由 3 个硅氧四面体，各共 2 个角顶而组成，为环硅灰石族所具有。

（2）四环［图 9.2（b）］由 4 个硅氧四面体，各共 2 个角顶而组成，为钙钇铒矿、羟铝铜钙石、纤硅钡铁矿和包头矿所具有。

（3）六环［图 9.2（c）］是由 6 个硅氧四面体各共用 2 个角顶连接而成的。

属于六环基型硅酸盐的有绿柱石、堇青石、电气石和透视石等族的矿物。但是六环在各族矿物中存在着差异。绿柱石族和堇青石族矿物的六环基本相似。绿柱石六环中硅氧四面体的活性氧连线（即棱）与环平面垂直，平行于 c 轴。环本身具有 L^6 对称。而堇青石六环中有一硅氧四面体为铝氧四面体所代替，使晶体

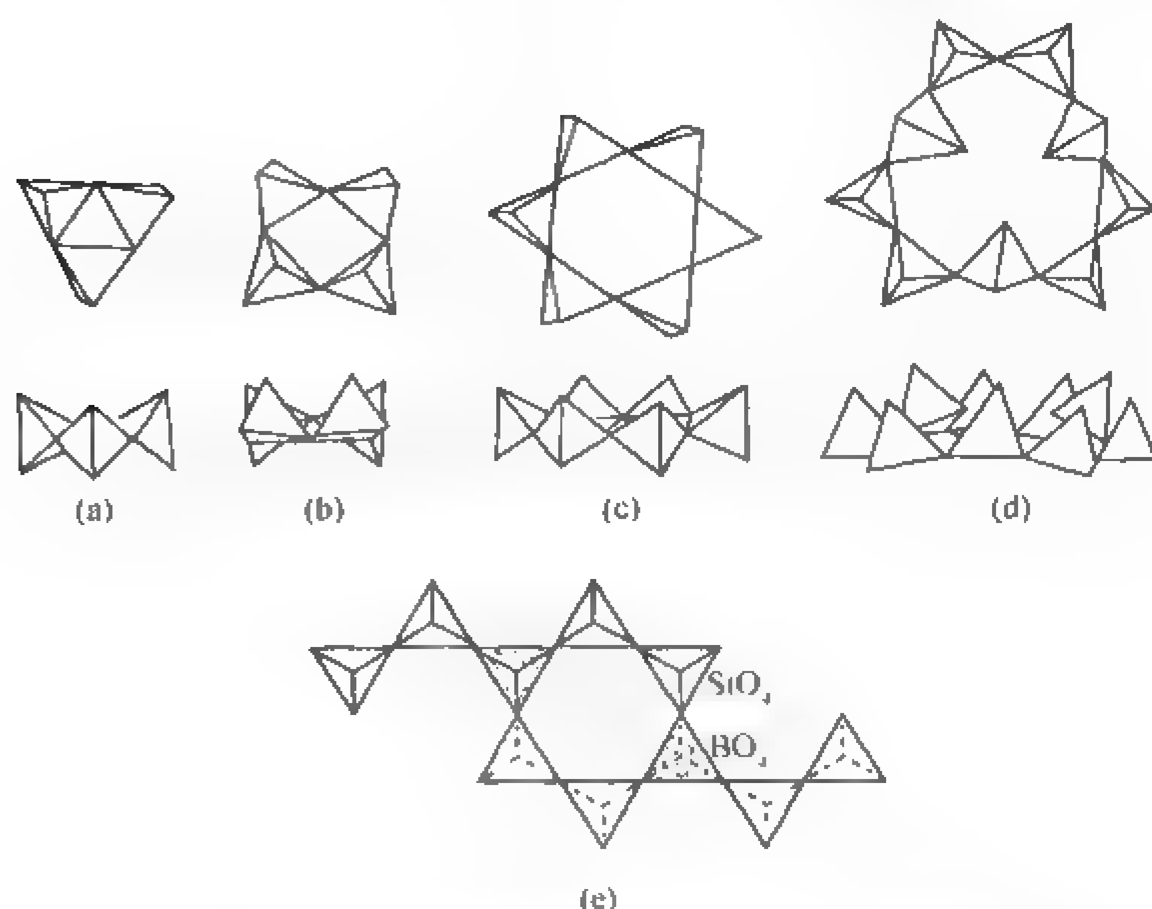


图 9.2　不同类型的单层环硅氧骨干及斧石环硅氧骨干

(a) 三方环；(b) 四方环；(c) 六方环；(d) 三环和九环共存；(e) 斧石环（带耳的六环）

结构对称降低为斜方。电气石族矿物的六环是环内硅氧四面体的两个活性氧的指向与绿柱石、堇青石不同，其中一个指向在环平面内，另一个指向与环平面大致垂直，六环中的硅氧四面体两两相间，使环本身具有 L^3 对称。透视石的六环虽与绿柱石相似，但环内每个硅氧四面体的活性氧棱不是与环平面垂直，而是与环平面斜交，并且环内 6 个硅氧四面体是相间重复的，环本身具有 L^3 对称。

(4) 三环和九环两种环［图 9.2 (d)］共存，如异性石族矿物。

(5) 斧石族矿物为带耳的六环，现称之为斧石环［图 9.2 (e)］，它是由两个硅氧双四面体同两个硼氧四面体相间连接成六环，其中两个硼氧四面体又各与另一硅氧双四面体相连如耳状，以［B_2O_2 $(Si_2O_7)_4$］或［$Si_8B_2O_{30}$］表示。

(6) 双三环还未发现代表性矿物［图 9.3 (a)］。

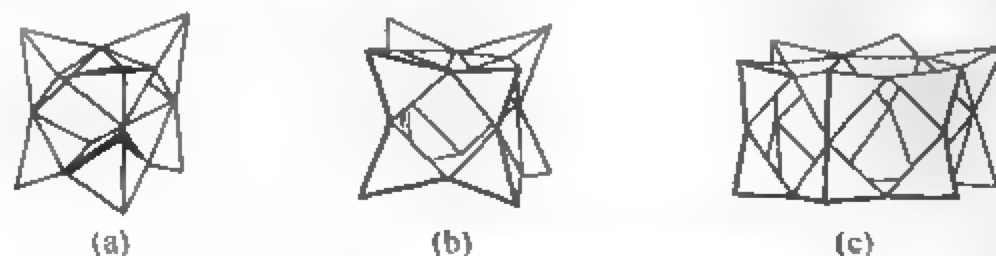


图 9.3　三种类型的双层环硅氧骨干

(a) 双三环；(b) 双四环；(c) 双六环

（7）双四环是由2个四环共4个角顶所组成的双层四环，如硅钙铀钍矿族矿物［图9.3（b）］。

（8）双六环是由2个六环共6个角顶对接而成的，是一种双层六环［图9.3（c）］。双层六环内的Si可部分地为Al所代替。双六环为大隅石族和整柱石族所特有。

3.2.2 环状基型硅酸盐的物性

环状基型硅酸盐的晶体结构中，由于具有二向展平的单层环和短柱双层环，以及环在结构中的方位经常呈平行分布，所以晶体在形态上常呈三方、六方和四方的板状、板柱状、柱状的外形，这显然是与环本身的对称有关。另一方面，环本身虽然具有三方、六方及四方的对称，但它们与阳离子连接方式的不同，常降低了对称而呈斜方、单斜或三斜。尽管如此，它们多少总摆脱不了环本身对称的影响，而常具有假三方、假六方及假四方的特征。环状基型硅酸盐从原子堆积密度上看，比岛状基型稍小，反映为密度、硬度和折射率一般也要比岛状基型硅酸盐稍低。值得注意的是，环状基型硅酸盐中环本身的非等轴性的存在，导致环状硅酸盐无论在形态还是物理性质上都表现出异向性，其程度比岛状基型硅酸盐稍大，比链状和层状基型硅酸盐要小得多。一般与环平面一致的方向折射率较高，与之垂直的方向折射率较低，重折率较大，通常呈一轴晶或二轴晶负光性。多色性和吸收性与环方位相应的过渡元素离子的分布密切相关，异向性表现明显，电气石是最为突出的例子。

3.3 链状基型硅酸盐

链状基型硅酸盐分为简单链状基型、复杂链状基型。链状基型的硅氧骨干是由硅氧四面体共2个（或3个）角顶连接成的一向无限延伸的链，链可以分为单链、双链和似管状链，在链状基型硅酸盐中约有15种类型不同的链，其中以辉石单链、闪石双链最为重要，硬硅钙石链、硅灰石链、蔷薇辉石链次之。其他类型的链为个别硅酸盐矿物种所特有，在链状基型硅酸盐中，连接链的主要阳离子有Ca、Na、Fe、Mg、Al、Mn、Ti、K、Ba、Li等。

3.3.1 链状基型硅酸盐晶体结构

（1）辉石链是由硅（包括部分的铝）氧四面体共2个角顶构成的直线形单链［图9.4（a）］，以［Si_2O_6］表示。链的重复单位长0.52 nm。每一重复单位中有4个活性氧，活性氧有2个大致相互成直角的指向。链与链间通过活性氧与阳离子相连接，其中包括辉石族、纤锰柱石－纤铁柱石族和斜硅铜矿、钛硅钠石等。

(2) 硅灰石链是由一双四面体与一单四面体以角顶相连而成的直线形单链，以 [Si_3O_9] 表示 [图9.4 (c)]。链的重复单位长0.73 nm，每一重复单位有6个活性氧。具有硅灰石链的晶体除了硅灰石族以外，还有针钠钙石－针钠锰石。

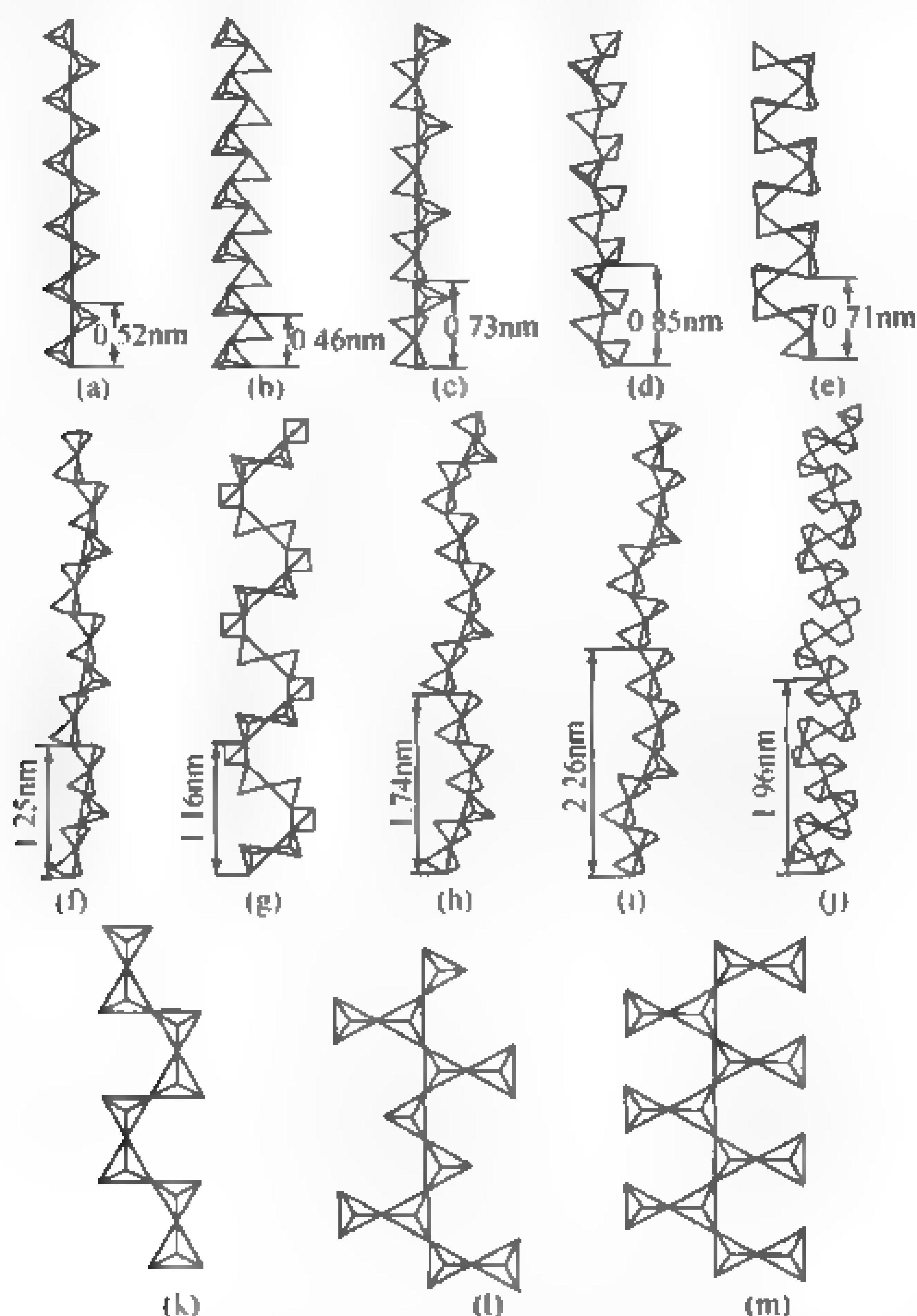


图9.4　单链类型的硅氧骨干

(a) 辉石 [Si_2O_6] 链；(b) 高温 Ba_2 [Si_2O_6] 链（合成）；(c) 硅灰石 [Si_3O_9] 链；(d) 水硅钡石 [$Si_4O_8(OH)_4$] 链，(e) 硅钒锶石 [Si_4O_{12}] 链（归入层状基型）；(f) 蔷薇辉石 [Si_5O_{15}] 链；(g) 硅钙锡矿 [Si_6O_{18}] 链；(h) 三斜锰辉石 [Si_7O_{21}] 链；(i) 铁辉石Ⅲ [Si_9O_{27}] 链（合成）；(j) 铅辉石 [$Si_{12}O_{36}$] 链，(k) 铝钛硅石链（归入架状基型）；(l) 钛硅铁钠石链；(m) 星叶石链。(l) 和 (m) 也可归入层状基型

(3) 闪石链是由2个辉石链共角顶连接而成的直线形双链，以 [Si_4O_{11}] 表示 [图9.5 (b)]。闪石链的重复单位长0.52 nm，每一重复单位具有6个活性氧，活性氧有2个大致互成直角的指向，与辉石链不同的是还具有附加阴离子

(OH^-)。链与链间通过活性氧与阳离子相连接。闪石链主要为闪石族矿物所具有，还发现个别矿物种，像纤硅铜矿和铅铍闪石，结构中亦具有闪石链。

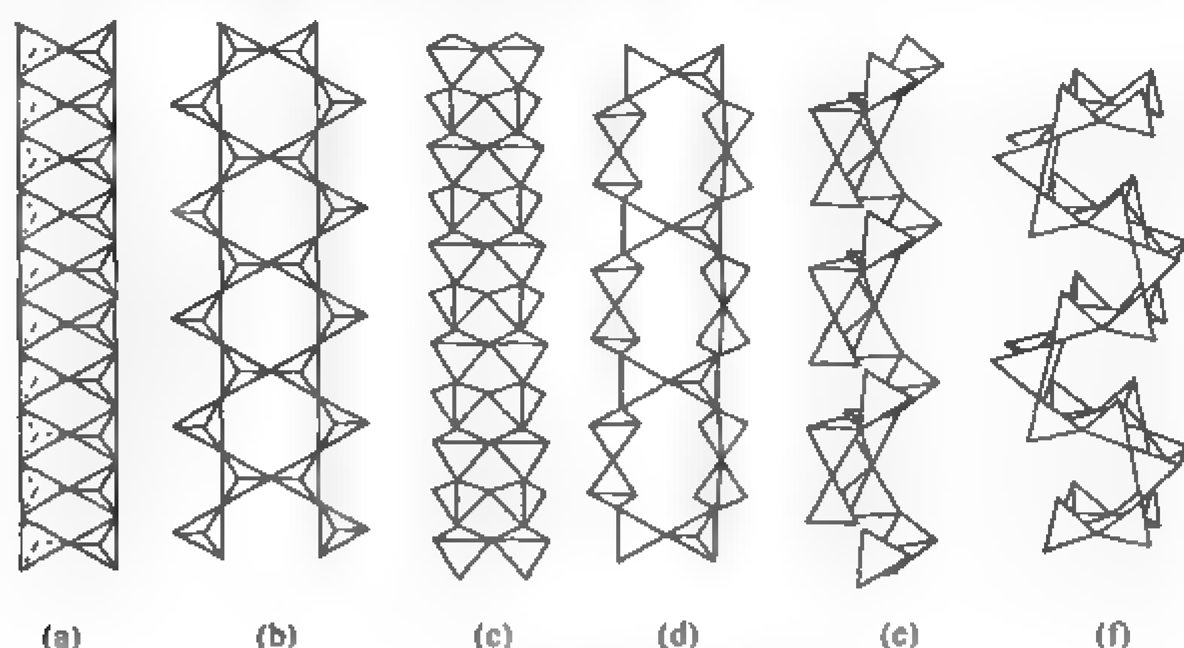


图 9.5　双链的类型

(a) 夕线石链；(b) 闪石 [Si_4O_{11}] 链；(c) Li_4 [$SiGe_3O_{10}$] 链（合成）；(d) 硬硅钙石 [Si_6O_{17}] 链；(e) 板晶石 [Si_6O_{15}] 链；(f) 紫钠铝硅石 [$Si_{12}O_{30}$] 链

(4) 蔷薇辉石链与硅灰石链相似，它是由 2 个双四面体和 1 个四面体连接而成的直线形链，以 [Si_5O_{15}] 表示 [图 9.4 (f)]。蔷薇辉石链的重复单位长 1.25 nm，每个重复单位中具有 10 个活性氧。此种链为蔷薇辉石族所特有。

(5) 硬硅钙石链是由活性氧指向相反的 2 个硅灰石链共角顶连接而成的一种双链，以 [Si_6O_{17}] 表示 [图 9.5 (d)]。链的重复单位长 0.734 nm，每重复单位中具有 20 个活性氧。具有硬钙石链的有硬硅钙石族矿物和硅铁钙钡石等。

(6) 具有近似管状链的矿物很少，已知的有硅铁钠钾石的 [Si_8O_{20}] 管状链 [图 9.6 (a)] 和硅钙钠钾石的 [$Si_{12}O_{30}$] 管状链，以及归属架状基型的短柱石链 [图 9.6 (b)]。

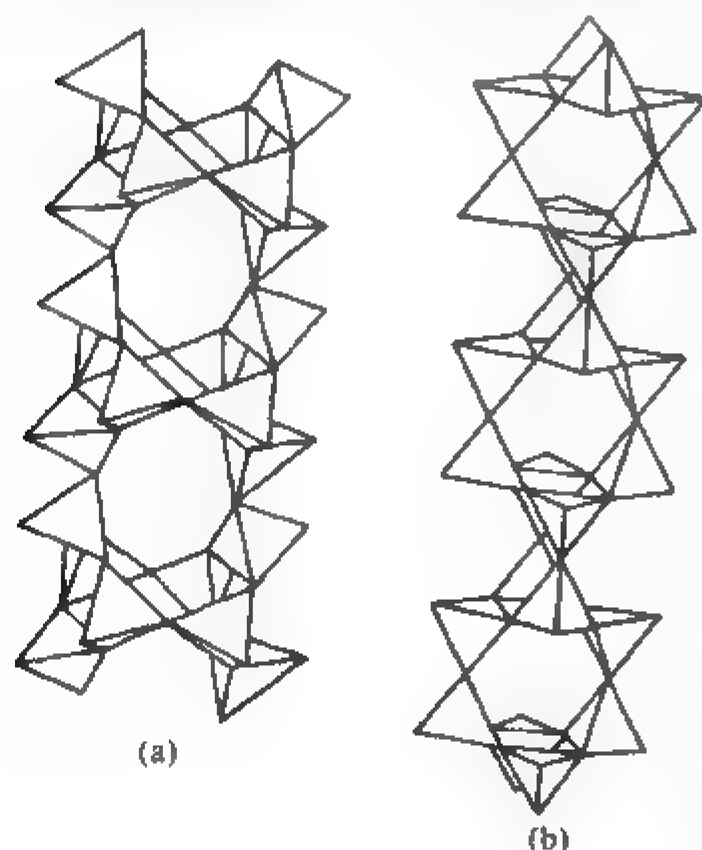


图 9.6　似管链

(a) 硅铁钠钛钾石 [Si_8O_{20}] 链；
(b) 短柱石 [Si_8O_{20}] 链，可归入架状基型

在链状基型硅酸盐矿物中，阳离子的配位多面体同链的类型之间相互制约的关系极为明显，尤其是大阳离子的配位多面

体，对硅氧骨干往往起着支配作用。如顽火辉石 $Mg_2[Si_2O_6]$ 中 Mg^{2+} 半径为 0.072 nm，$[MgO_6]$ 八面体共棱所组成的折线形链的重复周期长度与辉石的重复周期 0.52 nm 相适应［图 9.7（a）］。在硅灰石 $Ca_3[Si_3O_9]$ 中，Ca^{2+} 的半径为 0.108 nm，$[CaO_6]$ 八面体的共棱所组成的直线形链的 2 个重复周期长度则与硅灰石链的重复周期 0.73 nm 相当［图 9.7（b）］。又如在高温相的 $Ba_2[Si_2O_6]$ 中，Ba^{2+} 的离子半径为 0.137 nm，$[BaO_6]$ 八面体共棱所组成的直线形链的重复周期与高温 $Ba_2[Si_2O_6]$ 链的重复周期（0.47 nm）相适应［图 9.7（c）］。

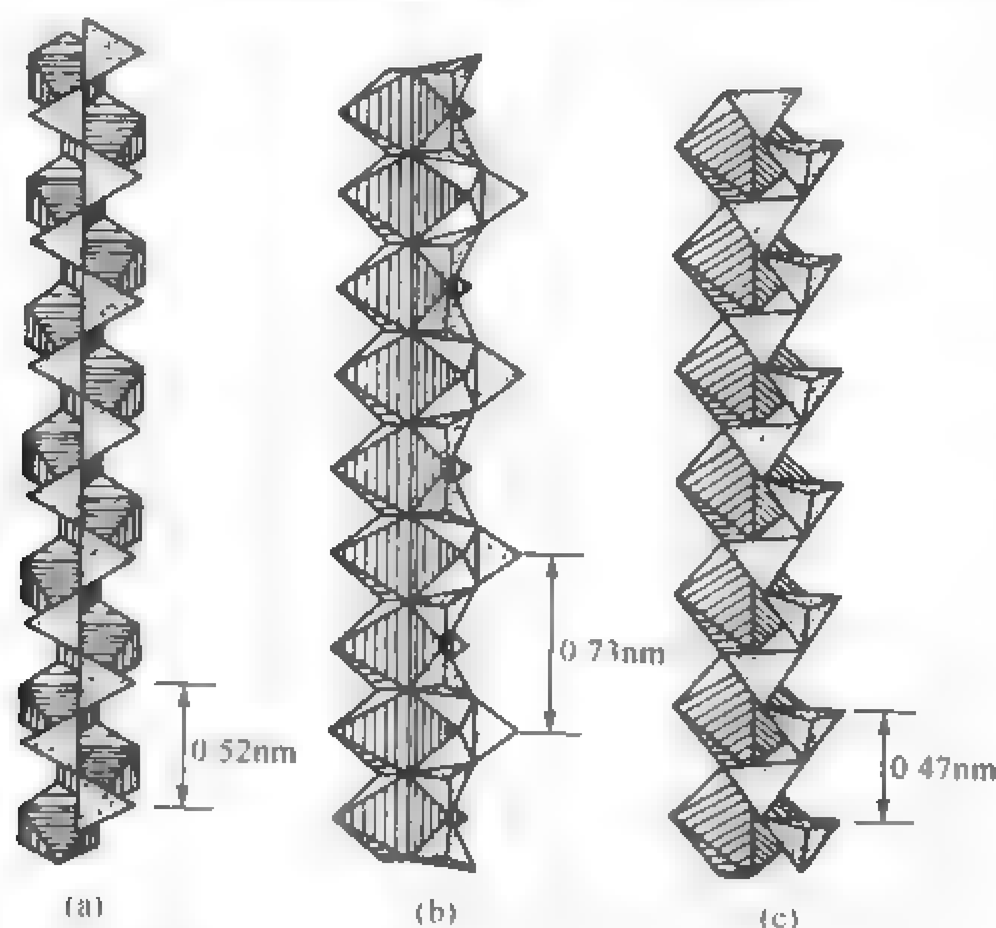


图 9.7 阳离子配位多面体与链的类型之间的制约关系
（a）辉石链；（b）硅灰石链；（c）高温 $Ba_2[Si_2O_6]$ 链

3.3.2 链状基型硅酸盐的物性

在链状基型硅酸盐晶体结构中，绝大多数情况下链都是相互平行分布的，同时连接链的阳离子或其配位多面体的分布也是与链的延伸方向一致的，这种结构上的异向性比起岛状、环状基型要明显得多。因此，使硅酸盐晶体在形态上表现为单向伸长，经常呈现柱状、针状和纤维状的外形。同时，在物理性质上表现的异向性也十分明显。晶体的解理平行于链的方向较为发育。折射率在平行或近于平行链的方向较高，在垂直于链的方向较低。晶体的重折率较岛状、环状基型为大。对于组成中具有过渡元素的硅酸盐来说，它们的多色性和吸收性是非常明显的，如辉石族和闪石族的一些矿物种。

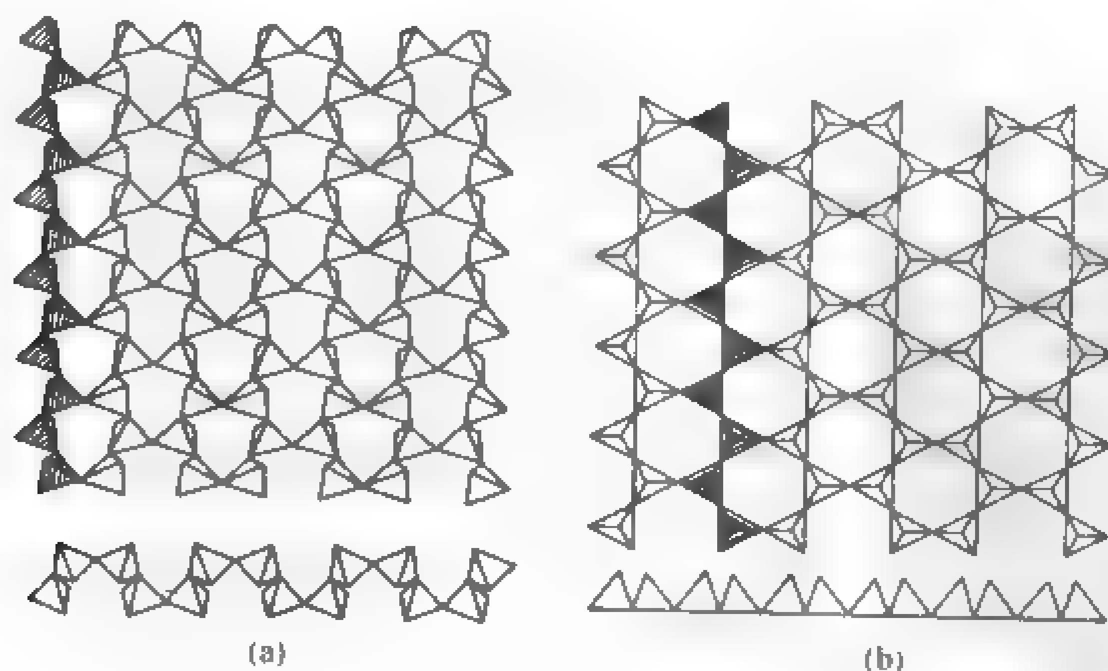
3.4 层状基型硅酸盐

层状基型硅酸盐晶体分为简单层状基型、复杂层状基型。层状基型的硅（包括铝、硼、铍）氧骨干主要是由硅（包括铝、硼、铍）氧四面体共 3 个角顶连接成两向展平的网层，另外也有由不同类型的硅氧四面体链与 TiO_6 八面体、[TiO_5] 单锥或 ZrO_6 八面体相连而成的网层（如层状钛硅酸盐、层状锆硅酸盐），或者由硅氧四面体与 UO_2 连接而成的网层（如层状铀硅酸盐）。在层状硅酸盐晶体中，以六方网层为主，其次是鱼眼石层、钡铁钛石层、黄长石层及星叶石层、水硅钙石层，其他类型的层只为个别矿物族种所特有。在层状硅酸盐中，连接层的阳离子有两类：一类是离子半径中等的 Fe、Mg、Al、Mn、Ti、Li 等；另一类是离子半径大的 Ca、Na、K、Ba 等。

3.4.1 层状基型硅酸盐晶体结构

1）六方网层

六方网层是由硅（铝）氧四面体共 3 个角顶彼此连接成六方（或三方）状的网层，以 [$(Si, Al)_4O_{10}$] 表示六方网层的活性氧可指向一端或两端，指向一端的可以看做由辉石链连接而成的 [图 9.8 (b)]。在层状硅酸盐中，最常见的是云母结构层，它是由 2 个六方网层、活性氧指向相对的夹一层阳离子（半径中等的阳离子）所构成 [图 9.9 (a)、(b)、(c)]。具有这种结构的有云母族、滑石－叶蜡石族、黄绿脆云母族、绿泥石族、蒙脱石－蛭石族、黑硬绿泥石族、水云母族、镁珍珠云母族、硅硼锂铝石族和锂白榍石族。另外，由单层六方网层同阳离子结合而成的单层结构 [图 9.9 (d)、(e)、(f) 和图 9.10 (a)、(b)] 有


(a) (b)

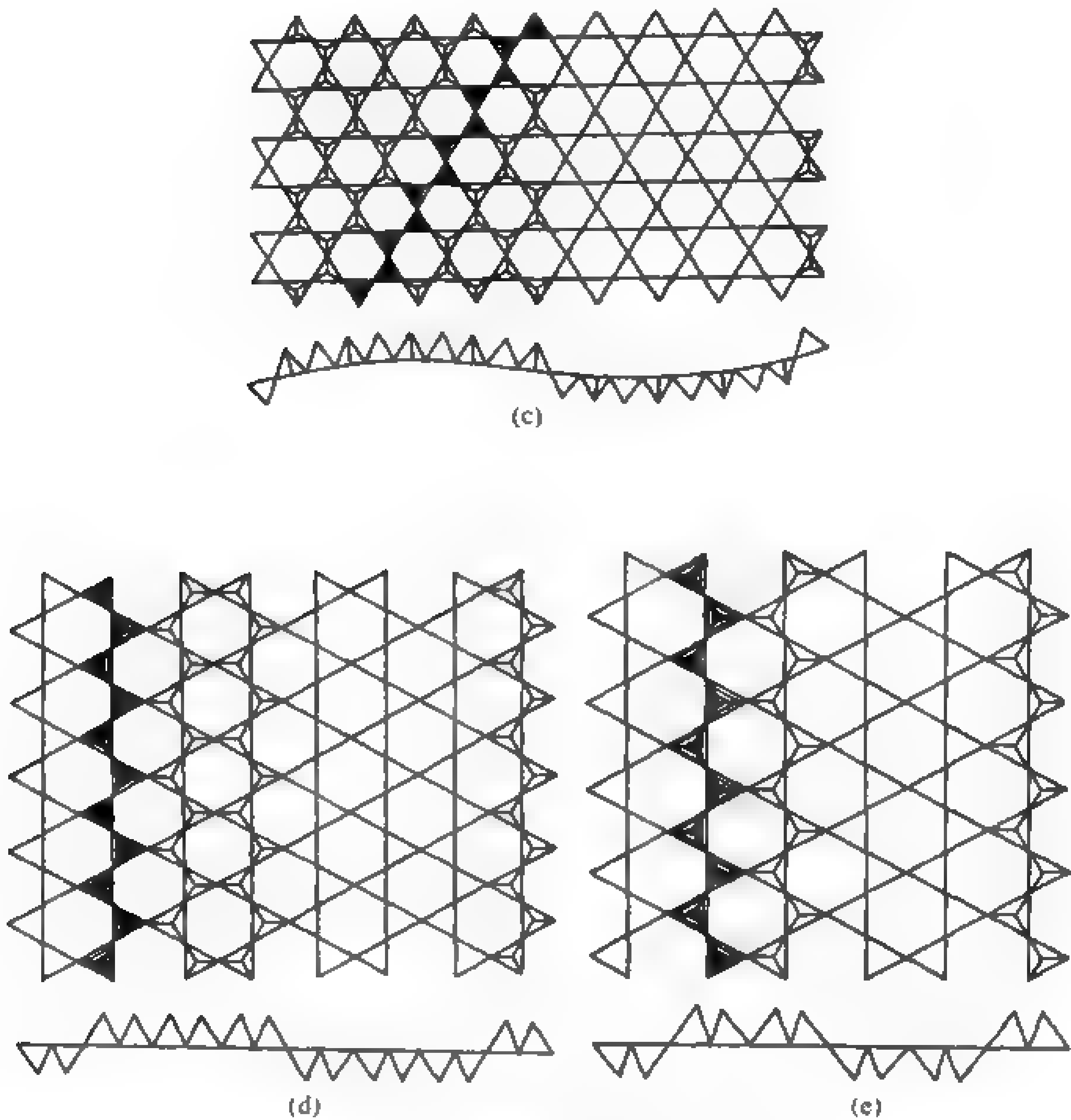


图 9.8　不同类型的六方网层

(a) 硅钡石六方网层；(b) 云母网层；(c) 叶蛇纹石网层；(d) 海泡石网层；(e) 坡缕石网层

蛇纹石、高岭石族、多水高岭石族和绿锥石族等矿物种。在这种单层网层中，硅氧四面体的活性氧，有的不完全指向一方而是指向两方，像叶蛇纹石［图 9.8 (c) 和图 9.10 (c)］。此情况对于坡缕石－海泡石族矿物就更为典型了。坡缕石的网层结构由活性氧指向不同的双辉石链连接［图 9.8 (e) 和图 9.10 (e)］，而海泡石是由活性氧指向不同的三重辉石链连接而成［图 9.8 (d) 和图 9.10 (d)］。

极少情况下呈不规则的六方网层，如硅钡石 $Ba_2[Si_4O_{10}]$，如图 9.8 (a) 所示。

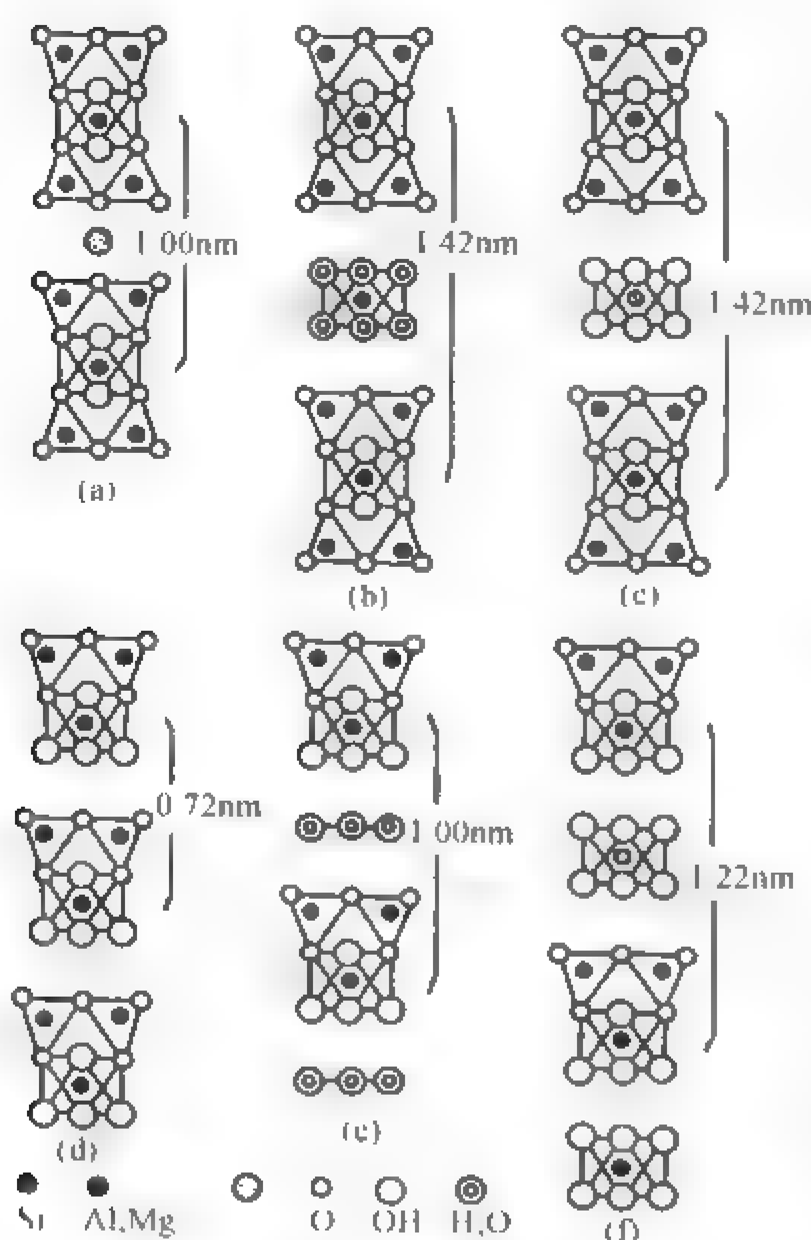


图 9.9　具有六方网层的层状基型硅酸盐矿物的晶体结构断面单位示意图

(a) 云母；(b) 蒙脱石；(c) 绿泥石；(d) 高岭石或蛇纹石；(e) 多水高岭石；(f) 可能存在的结构

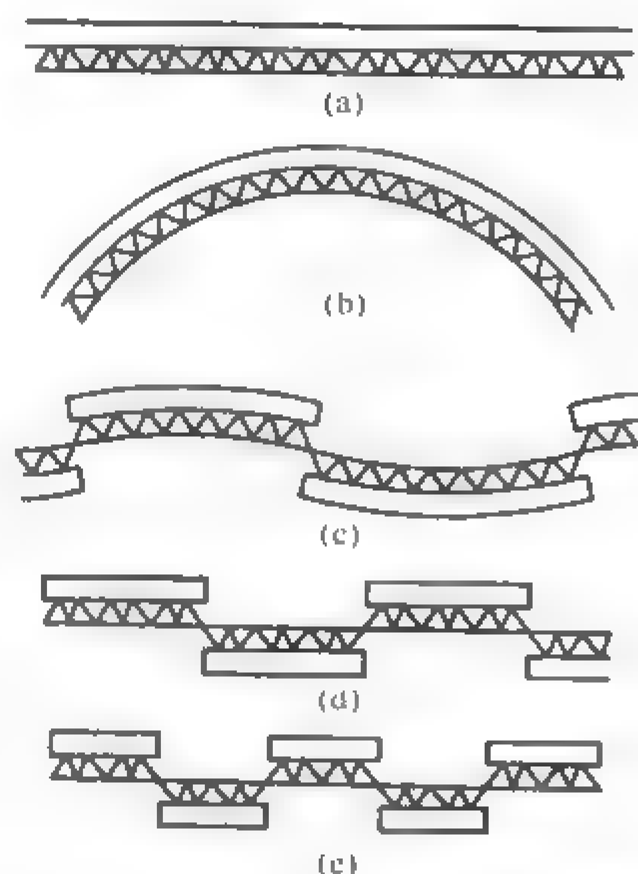


图 9.10　具有单层六方网层的层状硅酸盐体结构断面图（长方空框表示阳离子层）

(a) 高岭石；(b) 蛇纹石；(c) 叶蛇纹石；(d) 皂石；(e) 坡缕石

在层状基型硅酸盐中具有六方网层的矿物几乎占层状基型硅酸盐矿物种总数的一半。

2）八环－四环网层

以鱼眼石网层最为典型，它是由活性氧指向上方的硅氧四面体四元环与活性氧指向下方的四元环沿对角线方向共角顶连接而成的单层网层，以 $[Si_4O_{10}]$ 表示，如图 9.11 所示。也可以看做由活性氧指向相反的双四面体链连接而成的。五角水硅钒钙石、硅硼钙石和硅铍钇矿与鱼眼石的结构相似，不过它们的四元环有所不同。在五角水硅钒钙石的四元环中，四面体的活性氧并不是全部指向一方，而是有半数的指向相反。在硅硼钙石和硅铍钇矿的四元环中，有半数的四面体分别为硼氧四面体和铍氧四面体所代替。

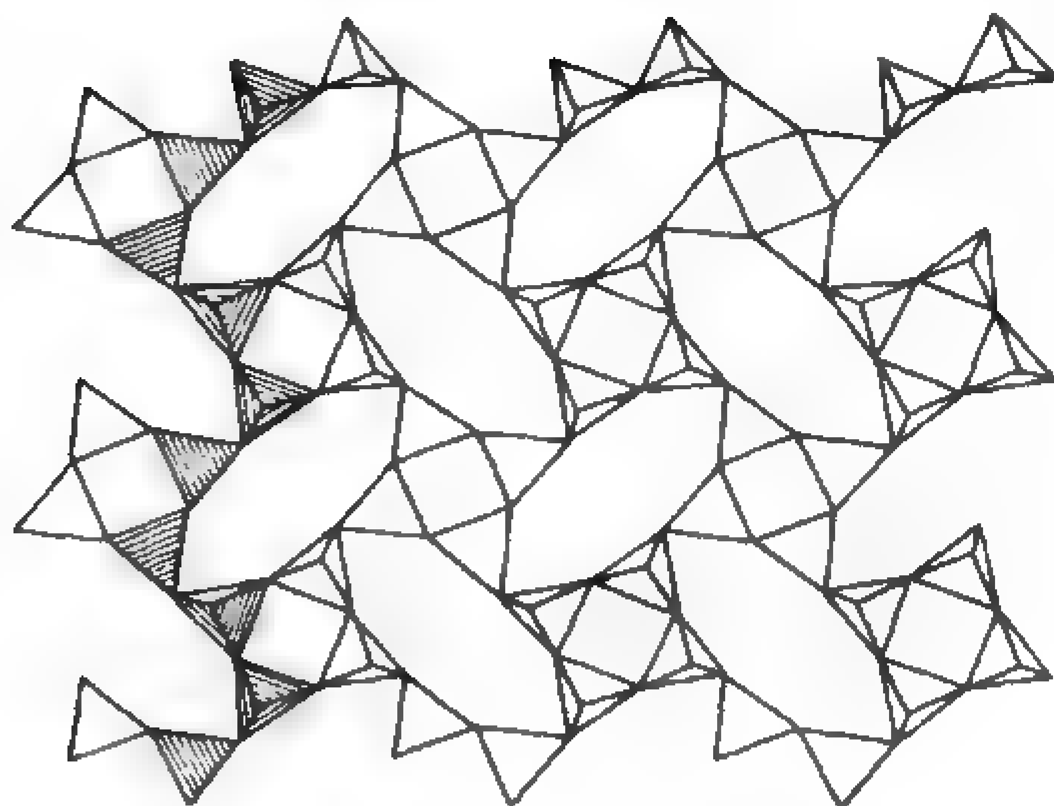


图 9.11　鱼眼石网层

3）八环－四环双层网层

八环－四环网层除了上述的单层网层以外，还存在着双层网层，它是由 2 个单层网层通过四元环之间共角顶构成双层。它们又有共 1 个角顶和共 2 个角顶之分，前者如片硅碱钙石和荧水硅钙钡石，双层网层以［Si_8O_{19}］表示，如图 9.12 所示。后者如碱硅钙石，双层网层以［Si_8O_{18}］表示，如图 9.13 所示。

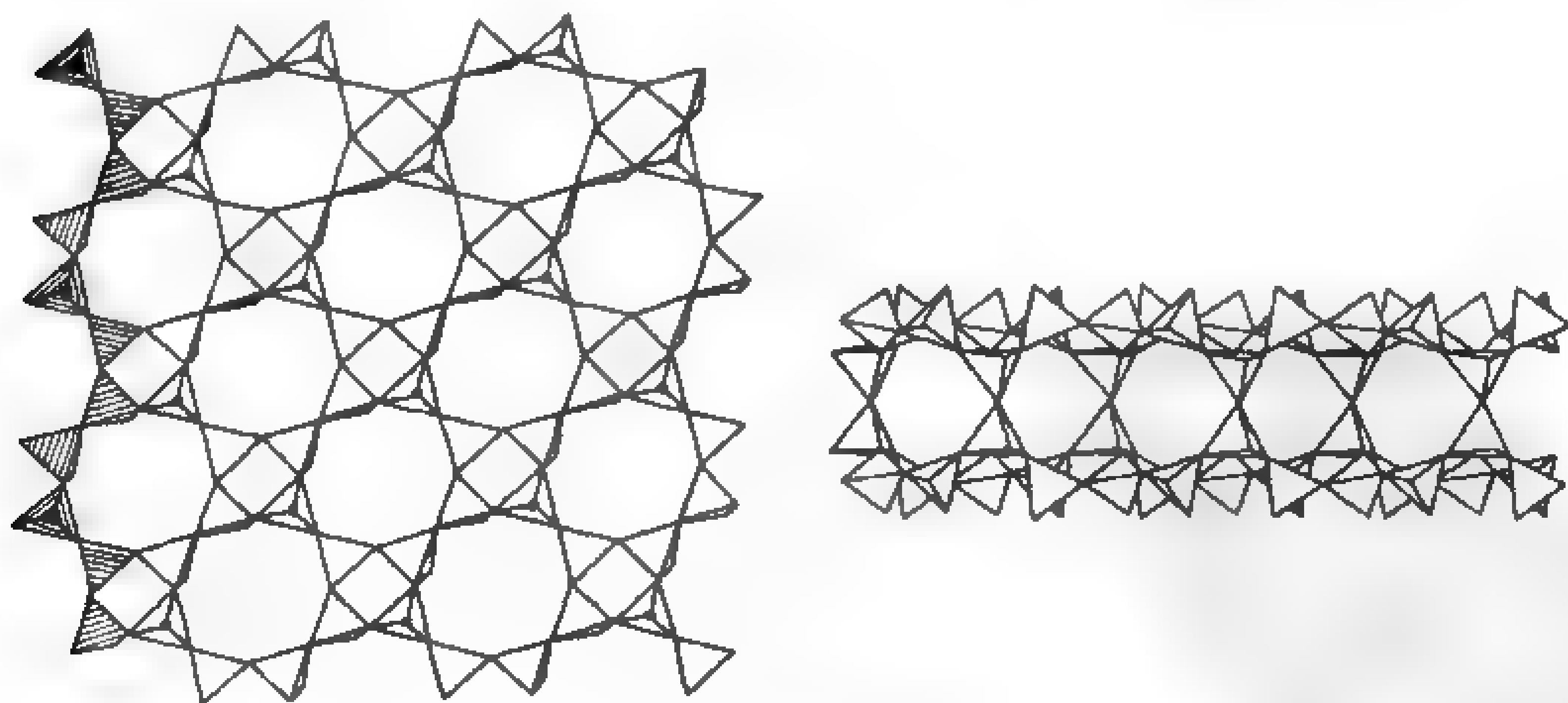


图 9.12　片硅碱钙石双层网层

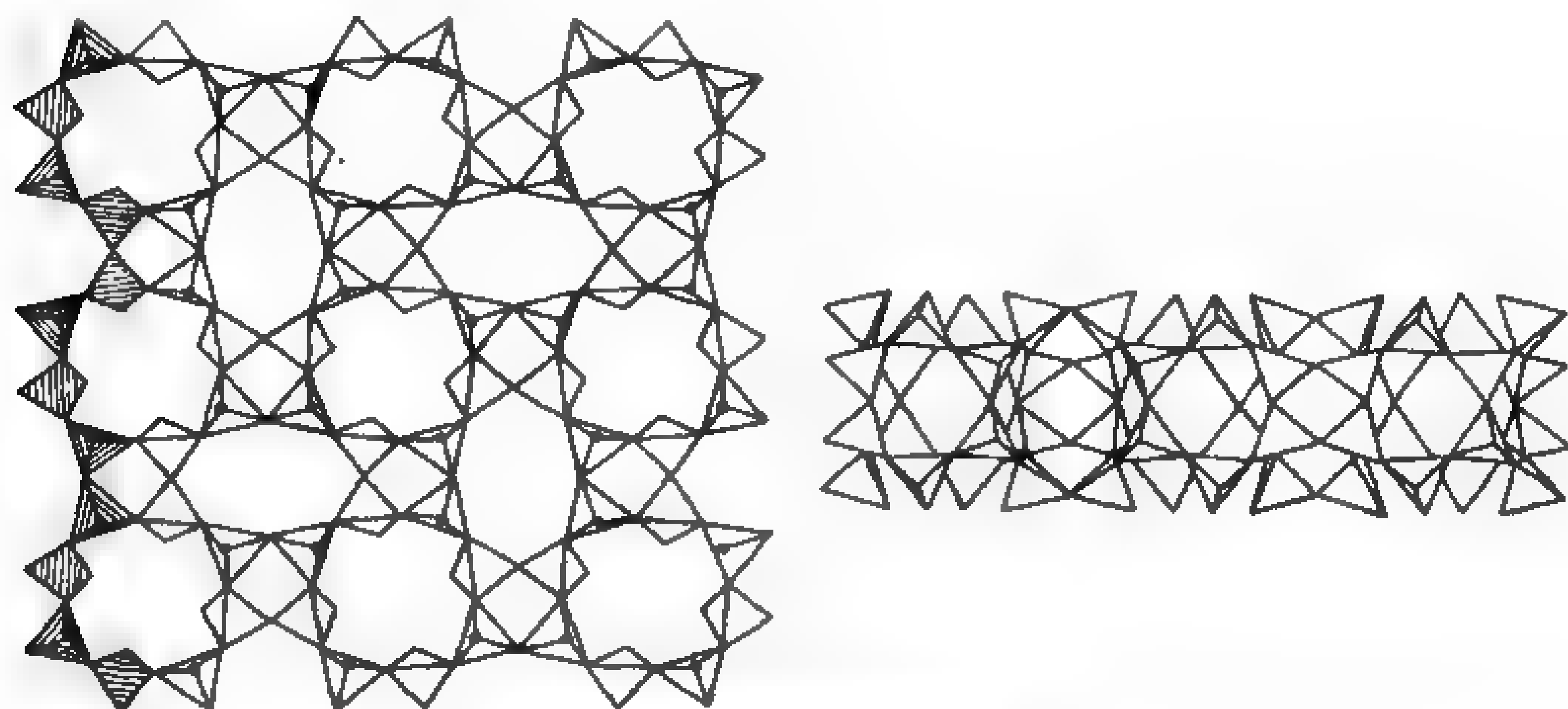


图 9.13 碱硅钙石双层网层

4) 八环 – 五环网层

八环 – 五环网层为水硅钙石族矿物所特有。这种网层是由硬硅钙石链彼此错开对接而成单层网层，以 [Si_6O_{15}] 表示，如图 9.14 所示。另外，硬硅钙石链可相互超复地共角顶构成过渡型的双层网层，以 [$Si_{12}O_{31}$] 表示。这种网层为雪硅钙石族矿物所特有。

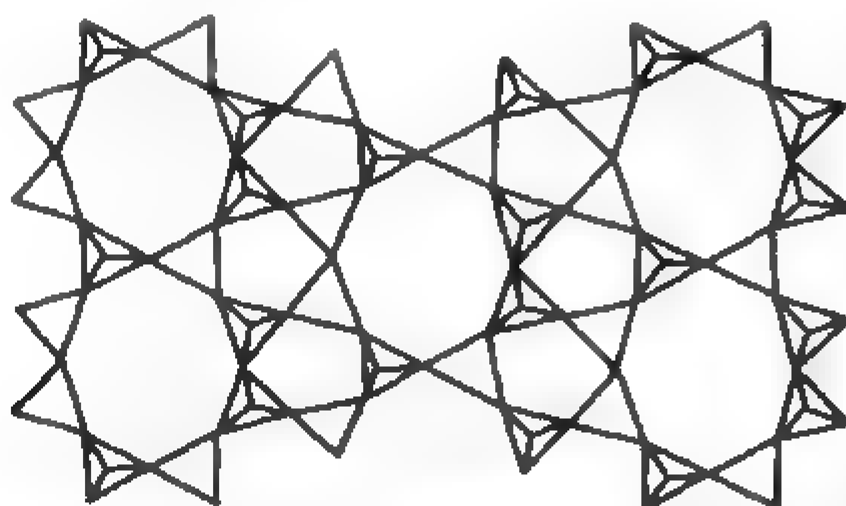


图 9.14 水硅钙石网层

5) 双四面体 – 四面体网层

双四面体 – 四面体网层以黄长石网层为代表。它是以双四面体和四面体共角顶连接而成，具有四方对称，如图 9.15 所示。也可看做由“黄长石链”连接而成，相邻黄长石链中双四面体的活性氧指向相反。在黄长石族中，四面体中心阳离子 T_1 为 Mg、Al 或 Zn，双四面体中心离子 T_2 和 T_3 皆为 Si，在顾家石族中，顾家石 T_1 为 Be，T_2 和 T_3 皆为 Si，密黄长石和白闪石 T_1 皆为 Si，前者 T_2 和 T_3 为 Si 和 Be，后者为 Be 和 Si。

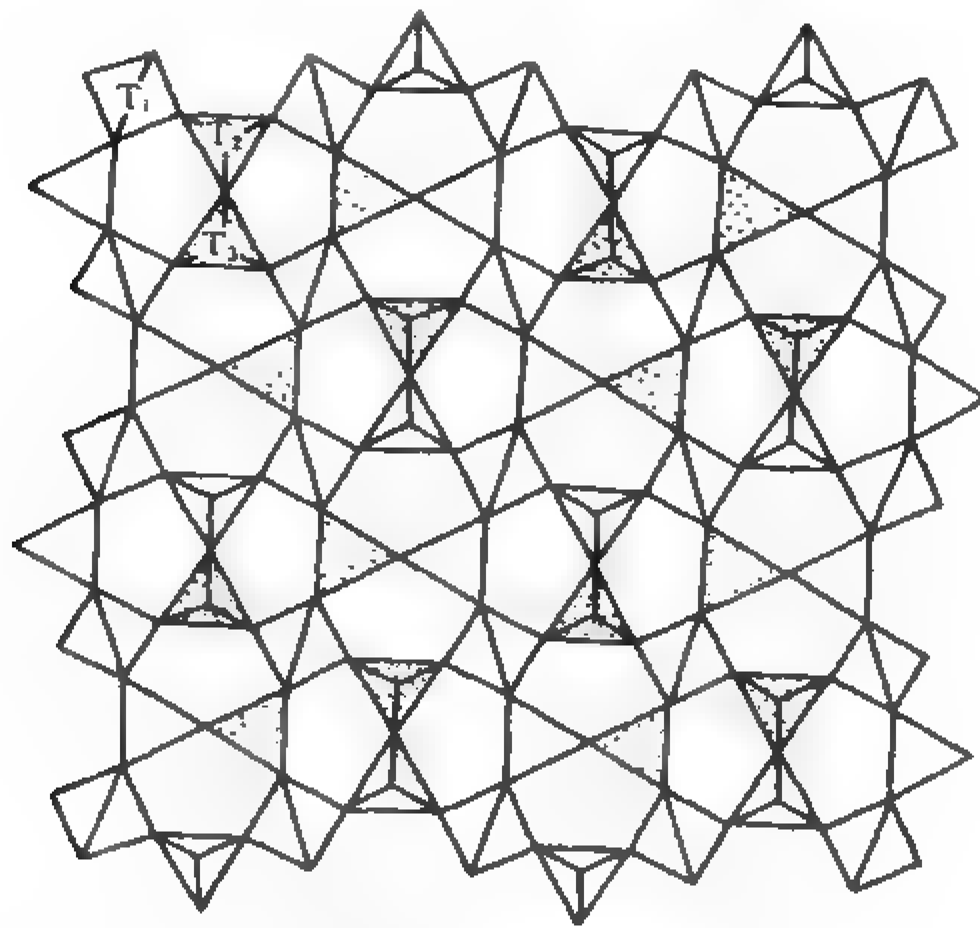


图 9.15　黄长石网层

6）双四面体－[TiO_5] 单锥网层

已知有两种不同的类型，一种是硅钛钡石网层，它与黄长石网层极为相似，不同之处在于与双四面体连接的不是四面体而是 [TiO_5] 单锥，此种网层为硅钛钡石所特有。

另一种是闪叶石网层，它也是由双四面体与 [TiO_5] 单锥共角顶连接而成的，但彼此连接的形式不同，类似于钡铁钛石网层，如图 9.16 所示。闪叶石族具有此种网层。

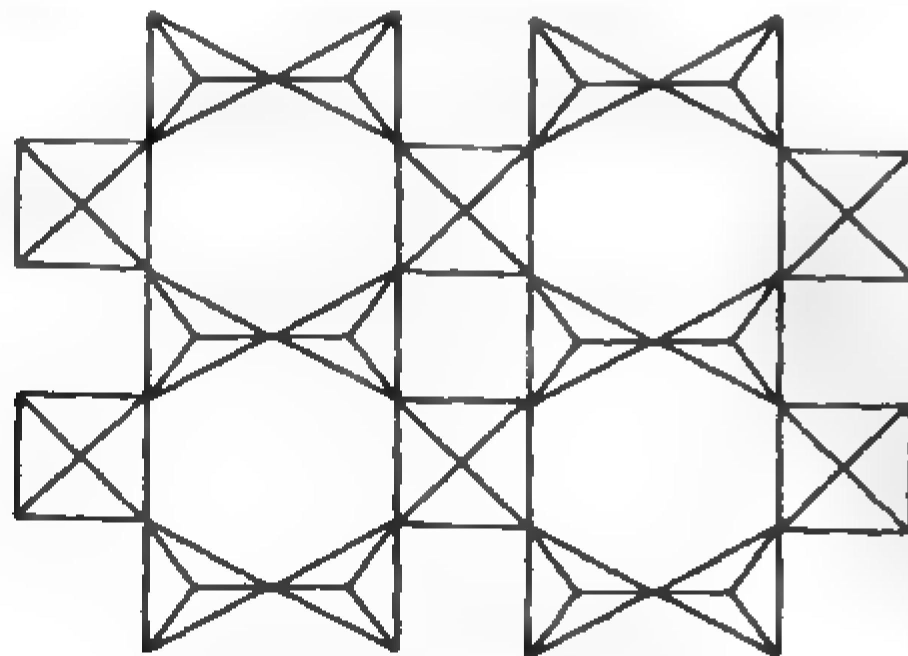


图 9.16　钡铁钛石网层

7）双四面体 - [TiO_6] 八面体网层

以钡铁钛石网层为代表，它由双四面体和 [TiO_6] 八面体共角顶连接而成(图 9.16)。具有此种网层的除钡铁钛石外，还有水硅钛钠石族，硅钛钠钡石族也基本与这相同。

8）双四面体链 - [TiO_6] 八面体网层

为星叶石族所特有，该网层是由双四面体链（亦称星叶石链）与 [TiO_6] 八面体共角顶连接而成，简称星叶石网层，如图 9.17 所示。

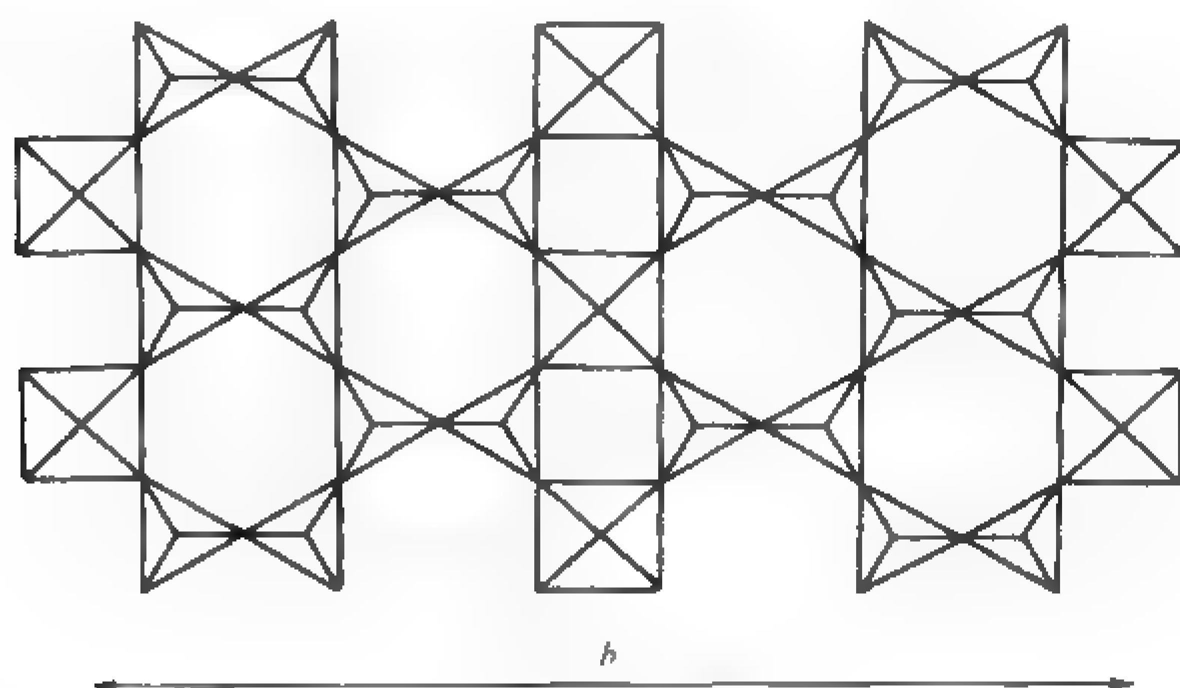


图 9.17　星叶石网层

在上述的三种类型的网层中，除硅钛钡石网层外，其他网层在晶体结构中都是两层网层中夹一层阳离子（Fe、Mn、Ti、Na 等），从而构成类似于云母的三层结构层。这种类似云母的结构层与结构层之间为半径较大的阳离子（Sr、Ba）及 Na_3PO_4 或 H_2O 分子所占据。

总的看来，在层状基型硅酸盐的晶体结构中最普遍存在的是单层网层。典型的双层网层仅见于片硅碱钙石、莫水硅钙钡石和碱硅钙石等少数族种中。最有意义的是三层网层的发现（图 9.18）（彭志忠 等，1959），它是一种向架过渡的网层，现仅为葡萄石所具有。近年又不断发现单层网层和三层网层之间的过渡型，如硅铁钡矿、雪硅钙石和菱钾铁石（图 9.19）等。

3.4.2　层状基型硅酸盐的物性

在层状基型硅酸盐中，由于硅氧骨干为两向展平的网层，同时与之结合的阳离子等的分布也具有成层分布的特点，反映到晶体外形上一般是二向展平的板状、片状的形态，并大都具有一组平行于网层的完全解理。在晶体光学性质上的

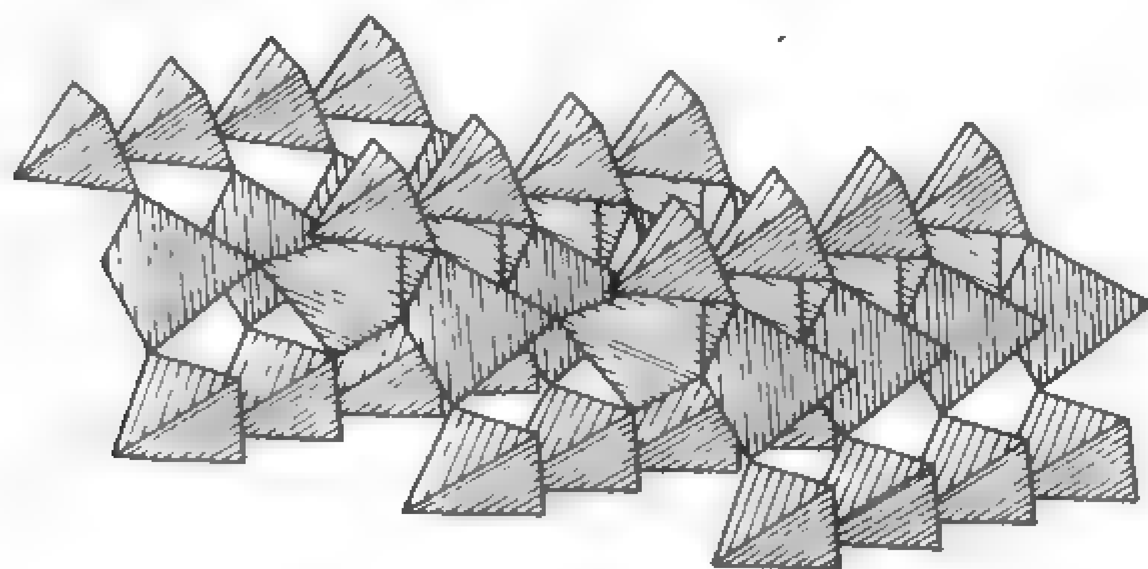


图 9.18　葡萄石网层

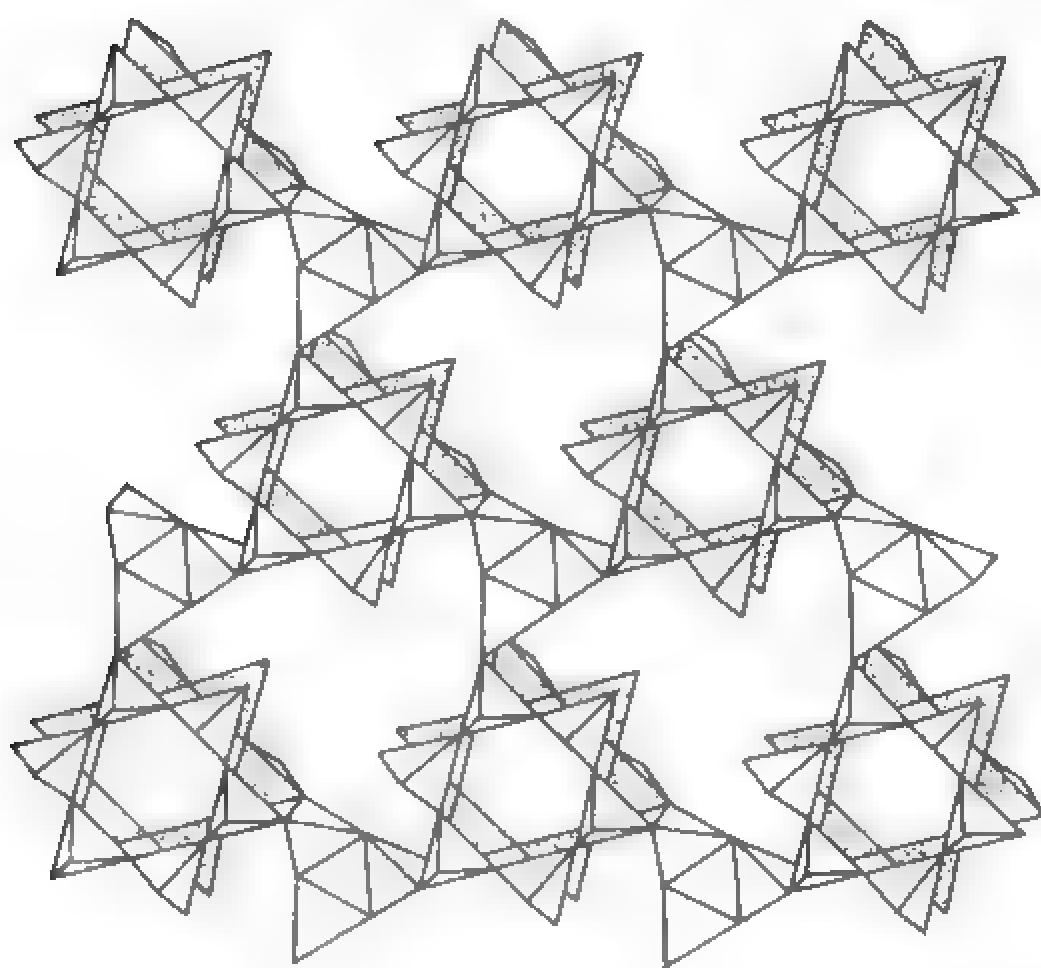


图 9.19　菱钾铁石网层

反映，绝大多数是一轴晶或二轴晶，负光性。N_g 或 N_p 垂直于或近垂直于网层，且重折率大。当硅酸盐晶体的化学组成中具有过渡元素离子时，多色性和吸收性都十分显著。

3.5　架状基型硅酸盐

架状基型硅酸盐分为简单架状基型、复杂架状基型。架状基型的硅氧骨干是由硅（包括 B、Be 等）氧四面体彼此共 4 个角顶连接成三度空间的骨干，或是

由硅氧四面体环或链间钛（或锆等）氧配位多面体（主要是八面体）共角顶连接而成。架状基型硅氧骨干与环状、链状和层状基型的骨干比较起来要复杂得多，主要原因是架状骨干呈三维空间发育，所以深入地认识它，就必须根据构成骨干的次一级单元（如环、链、网层）来剖析。

3.5.1　架状基型硅酸盐晶体结构

1）硅氧四面体四环（或六环）连接而成的等轴状骨干

以硅氧四面体四环（或六环）连接而成的等轴状骨干，以方钠石结构和方沸石结构为代表。前者结构中存在着四环和六环，而后者除了四环和六环以外，还存在十二环。属于方钠石型结构的有方钠石族、日光榴石族和铍方钠石族，属于方沸石型结构的有方沸石族、白榴石族和香花石。

2）硅氧四面体六环或双层六环为结构单元形成的骨干

以硅氧四面体六环或双层六环为结构单元，彼此连成骨干的矿物种由于六环或双层六环的环面在晶体结构中皆呈水平分布，致使它们往往具有六方或三方对称的特点。属于此种类型的矿物族种有霞石族、钙霞石族、菱沸石族及毛沸石和菱钾沸石。

3）四环链彼此相连成架状的结构

具有四环链彼此连成架状的结构类型最多，约占架状基型硅酸盐矿物总数的1/4。四环链可分为长石四环链、方柱石四环链、钠沸石四环链和硅锆钠石四环链。

①长石四环链是由环面近于平行｛010｝的硅（和铝）氧四面体四环，彼此共2个相对的角顶构成沿 c 轴伸长的链（图9.20），这种链再在 a 轴和 b 轴方向通过链内四面体共角顶连接而成长石骨架，它为长石族所具有。

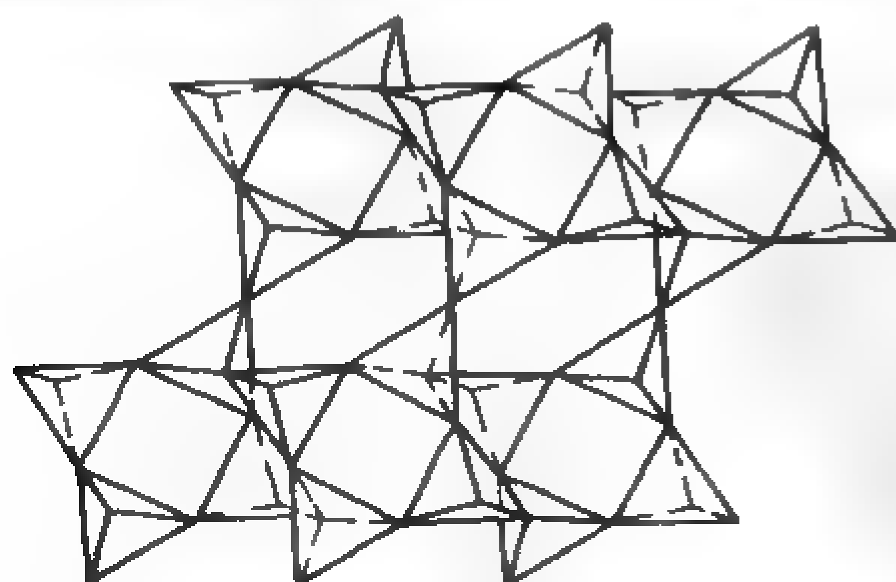


图9.20　以硅氧四面体形式表示的透长石晶体结构

在 c 轴方向呈四环链

②方柱石四环链矿物有方柱石、短柱石、赛黄晶、副钡长石和锶长石等，其中以方柱石为代表。方柱石链是由硅（铝）氧四面体四环（环面水平，2个相对的四面体的角顶指向上方，两个指向下方）与硅氧四面体四环沿 c 轴方向共角顶连接而成的。方柱石族的骨架为平行于 c 轴分布的方柱石四环链以硅氧四面体四环共角顶连接而成（图9.21）。短柱石骨架与方柱石骨架稍有不同，连接方柱石四环链的不是硅氧四面体四环而是［TiO_6］八面体。赛黄晶、副钡长石和锶长石有所不同，前者组成四环的硅氧四面体有2个为硼氧四面体，而后两种矿物的四环全部为硅氧四面体。

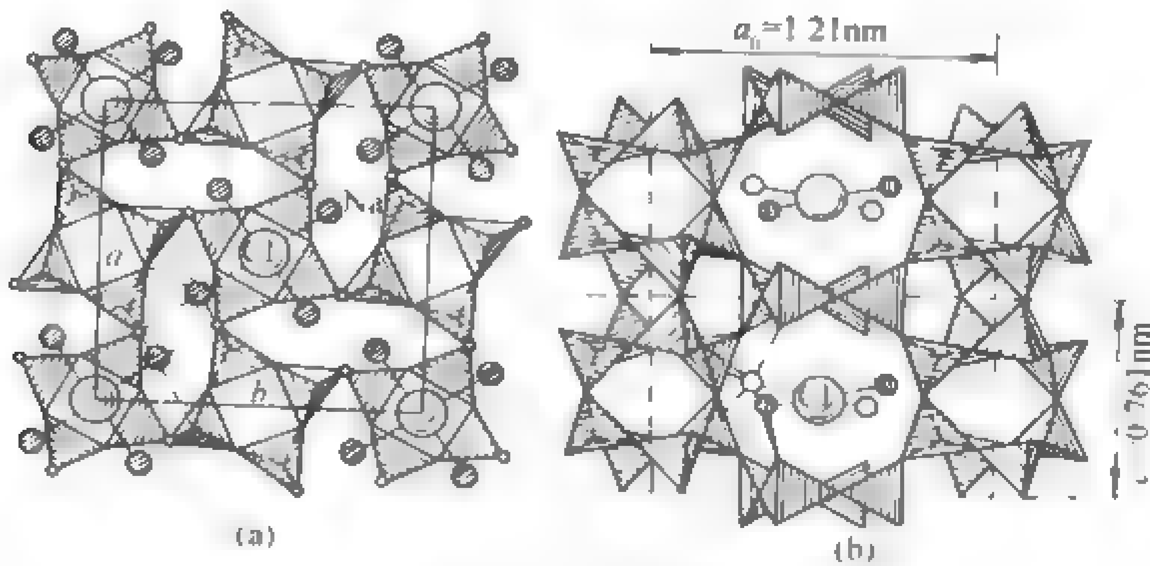


图9.21　方柱石晶体结构
（a）在（001）面上的投影；（b）在（010）面上的投影

③钠沸石四环链与方柱石四环链有些类似，不同之处在于四环与四环之间不是直接共角顶，而是通过另一硅氧四面体共角顶连接而成（图9.22），此种钠沸石内环链彼此通过环中四面体共角顶连接成骨架，为钠沸石族所具有。

④硅锆钠石四环链与长石四环链基本相似，但在链的延长方向略有压缩，使四环与四环之间共角顶连接的四面体呈超覆状，同时四环链与四环链之间是由［ZrO_6］八面体共角顶连接成架的，此种骨架为硅锆钠石所特有。

4）硅氧四面体三环和［TiO_6］八面体或［ZrO_6］八面体连成架状的结构　如蓝锥矿族和钠锆石族的矿物。

3.5.2　架状基型硅酸盐的物性

架状基型硅酸盐与其他结构基型相比较，由于硅氧骨干呈三维空间发育的骨架，晶体结构疏旷、异向性小，致使架状基型硅酸盐晶体一般具有密度小、折射率低、重折率小及具有多方向解理等特点，但是在架状基型中又因“结构单元”的不同，从而使晶体在形态上和某些物理性质上表现出一定的差异。对于四环（或六环）组成的等轴状架状基型的硅酸盐来说，主要呈等轴状的外形，并具有

(a)　(b)　(c)

图 9.22　钠沸石晶体结构

(a) 钠沸石晶体结构的一部分在 (001) 面上的投影；(b)、(c) 分别为钠沸石和杆沸石的晶体结构中 [SiO_4] 和 [AlO_4]（阴影部分）所占据的位置

等轴对称特征。而四环链组成的架状基型硅酸盐晶体一般呈板柱状，除个别为四方对称以外，多数呈现低级对称：斜方、单斜或三斜，但时常反映出假四方的对称特征。六环或三环组成的架状基型晶体主要呈六方或三方板状、柱状或锥状的外形，并具有六方对称或三方对称。在架状基型硅酸盐中，由于与骨架结合的阳离子主要是碱金属或碱土金属元素之惰性气体型离子，故多数矿物呈现无色或浅色，多色性、吸收性都不明显。只有少数具有过渡元素离子的架状矿物，特别是架状的钛锆硅酸盐矿物，往往具有特殊的颜色和稍明显的多色性和吸收性，其折射率和重折率、密度都稍有增高和增大。

4. 硅酸盐中过渡性晶体结构

具有岛状、岛链状、链状、链层状、层状、层架状、架状过渡性或交生性结构的硅酸盐，在国内外时有发现，这些矿物大部分仍具有平移周期结构，然而大量研究证实，有许多结构现象不能用简单平移周期解释，它们中相当一部分并不具有平移周期结构，而具有有规或无规准周期、非周期结构特点。随着新的实验方法的引进及矿物学研究的不断深入，硅酸盐中的非周期结构（包含准周期结构）引起了人们的极大关注，各种不同类型的结构缺陷也相继被发现。

4.1 硅酸盐过渡性晶体结构

固体物质按结构特点可分为有序结构和无序结构，有序结构又分为周期结构和无公度结构，无公度结构又进一步分为周期调幅结构、准周期调幅结构（统计意义上的无规自相似性）及准周期结构（数学上严格有规则相似性）。具有准周期的准晶结构与具有平移周期的晶体结构既有明显的不同，又有着密切的关系。所以，可以认为自然界中的一些矿物及它们所具有的结构是某一物理化学条件下非周期、准周期与平移周期竞争的结果。

晶体结构可以分为具有平移周期的晶体结构，具有数学上严格的有规自相似性的准周期及统计学意义上的无规自相似性准周期的准晶体结构，以及一些随机性的非周期性结构及胶态物质、玻璃态物质。具有平移周期的晶体是大量存在的，从理论和结构分析上都有成熟的模式。而以往凡与此有矛盾的晶体结构都采取不予研究的态度，如X射线晶体结构分析时预先要求的重要条件之一，是晶体应尽可能地接近理想的周期结构。透射电子显微镜，特别是高分辨分析透射电子显微镜在晶体结构研究方面取得的成果，不仅拓宽了调制结构晶体研究的范围，而且打破了准周期、非周期晶体结构研究的禁区。

在一些研究中，可以把晶体看成理想、具有平移周期的点阵加以研究，但在另一些研究中，则着重研究晶体缺陷、调制结构、物相的准周期、非周期结构等。实际晶体是由一种或数种具有相同或极为相似晶胞结构和晶胞化学的空间格子堆积而成。每一种晶胞常可以分为几种相对独立的结构单位，结构单位连接规律也常有不同变化。参加堆积的晶胞结构和晶胞化学的变化，它们的堆积方式的变化，以及它们堆积过程的物理化学环境变化等都使得自然界形成千姿百态的晶体世界。因为这些变化是不可避免的，所以，晶体结构中的有规自相似准周期和无规自相似准周期、非周期等复杂结构现象发生、形成也同样不可避免。

国内外已有人将自然界矿物种类最多的、晶体结构最复杂的、分布范围最广的、与地质领域各学科关系最密切的硅酸盐矿物作为精细结构研究分析的对象，许多高分辨分析透射电子显微镜深入研究结果表明，岛状、岛链状、链状、链层状、层状、层架状、架状之间过渡性、交生性的有规自相似准周期或无规自相似准周期及随机非周期硅酸盐矿物结构是客观存在的。这样一些研究内容十分丰富，这些研究结果具有重要的价值，只是人们没有从有规或无规准周期、非周期角度分析这些结果，所以矿物中准周期、非周期结构研究不仅开拓了矿物学结构理论、对称理论研究的新领域，而且对促进地质学各个领域的发展也是很有必要的。

4.2　黑云辉闪石

黑云辉闪石类硅酸盐最早是对云母、辉石和闪石集合体的称谓。1975 年 Veblen 等在超镁铁岩的蚀变带中发现了新矿物镁川石和闪川石后，赋予了该名称以新的含义。现在将辉石、闪石和云母（滑石）均称为典型的黑云辉闪石，而将那些链宽在 3 链以上的称为宽链辉闪石。黑云辉闪石类硅酸盐中的周期、准周期、非周期结构主要表现为平行（010）方向链宽的排列及变化上。

作为造岩矿物的辉石、闪石和云母，其化学成分有很大差异，但结构中存在着相似的单元层。理想情况下，单链通过（010）镜面反映可出现双链，而双链在二维方向的连续排列则产生层状平面网。对于每一种矿物族来说，其结构可以由一种基本结构出发，通过硅氧四面体、八面体的适当调整而获得所有结构模型；或通过两种结构的剪裁与拼接形成一种全新的结构。由此不难想象，在单链向双链、双链向层状结构的演化过程中一定存在着那样一些中间结构状态，其成分及结构均与两端元相有关。新的辉闪石正是基于此种考虑才得以发现。与此同时，准周期、非周期结构也有出现，只是目前尚未注意分析这些客观现象。

自然界矿物的演化是一个由渐变向突变过渡的过程，在每一特定阶段（对应于一特定的地质环境及条件）会产生相应的矿物组合。从这种意义上来说，链、层状结构矿物间的“渗透”是一种普遍现象，渗透结构会产生一些新的对称规律。

4.2.1　黑云辉闪石矿物间的结构关系

最早被测定的辉石结构为透辉石结构，从此确定了所有辉石的结构特征。透辉石的晶胞参数为 $a_0=0.9$ nm，$b_0=0.9$ nm，$c_0=0.52$ nm，空间群为 $C2/c$，如果在透辉石单位晶胞的规模上进行一次 b 滑移操作，即使（100）方向的八面体链叠置顺序由（+ + +）或（− − −）变为（+ + − −），则 a 轴增加一倍。相应地，结构由单斜晶系变成了斜方晶系的 $Pbca$ 空间群，这便是斜方辉石的结构。如果垂直于透辉石的 b 轴进行一次镜面反映，则 b 轴变为 1.8 nm 左右，形成了透闪石的结构。同理，在斜方辉石结构垂直于 b 轴方向引入镜面，也可导出斜方闪石结构；如果使硅氧四面体链在二维空间连续排列，并将活性氧相对即形成四面体（T）−八面体（O）−四面体（T）结构。

辉闪石的拓扑结构（“工”字梁结构）如图 9.23 所示。可以从图 9.23 中很容易地看出辉闪石不同矿物间晶胞参数及结构的差异。所有辉闪石的 c 轴都平行于 SiO_4 四面体链的延伸方向，其长度由链的周期而定，约为 0.525 nm。a 轴平

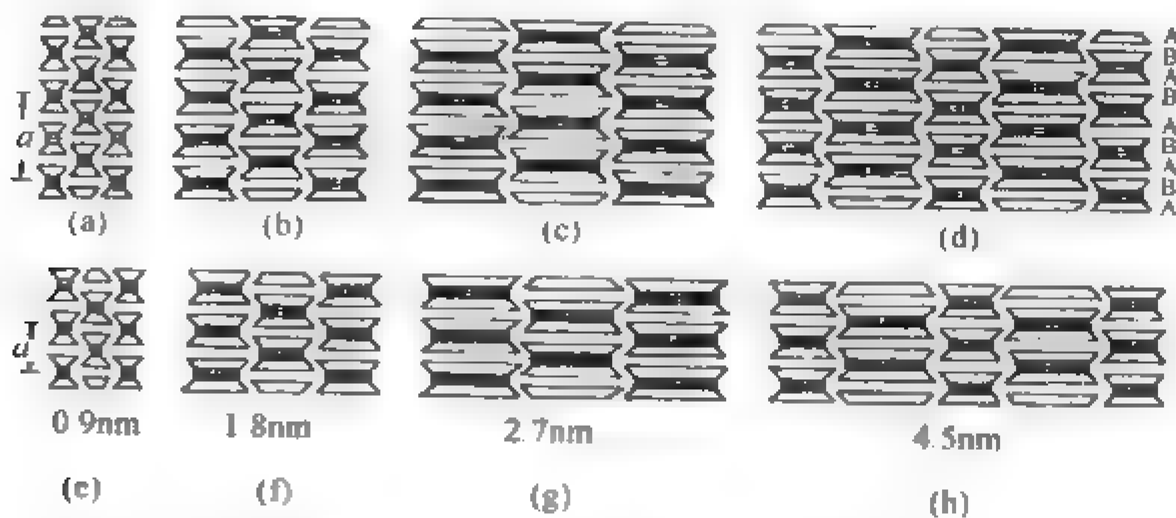


图9.23　几种辉闪石的“工”字梁结构（Veblen，1981）
(a) 斜方辉石；(b) 斜方闪石；(c) 镁川石；(d) 闪川石；(e) 斜方辉石；
(f) 斜方闪石；(g) 斜镁川石；(h) 似闪川石

行于堆垛方向，斜方辉闪石（+ − + −）约为1.8 nm，单斜辉闪石（+ + +）约为0.9 nm。而 *b* 轴则依赖于链宽的变化，约为0.9 nm的整数倍，单链辉石为0.9 nm，双链闪石为1.8 nm，3链辉闪石（镁川石）为2.7 nm，3链、双链交替排列结构的辉闪石（闪川石）为4.5nm。空间群对称也反映堆垛顺序和链宽，辉石和3链辉闪石为奇数链，其有平行于（010）的 *c* 滑移面，而闪石和具偶数链宽的辉闪石则具有平行于（010）的镜面；闪川石具有双链和3链，因而结构中存在 *c* 滑移面和镜面。因此，辉闪石结构的相似性是产生结构非周期性的最重要的原因。

用“模块”描述宽链辉闪石结构，使描述简单化。如辉石的结构记为P（pyroxene），云母的结构记为M（mica），则辉石结构可以表示为PPPPPP，云母的结构可以表示为MMMMMM，而闪石的结构可以表示为MPMPMP。如果 *n* 个M和 *n* 个P以MMPMMP排列，则形成的便是一种3链硅酸盐。事实上，M和P的排列不受人为因素的限制，可以周期排列、周期调幅排列、准周期调幅排列、准周期排列或无序排列，其中周期、无序排列是自然界最常见到的，其他过渡性结构常常忽略。用准周期理论深入研究过渡性结构对矿物学理论有深远的意义。

目前，在辉闪石中已发现了很多有序的结构类型，其链宽可以从2，3，4，5，6…直到60个辉石链，其排列方式为（2233）、（233）、（232233）、（222333）、（2332323）、（2333）、（433323）、（2234）和（433323433232423）等，如图9.24所示。

4.2.2　辉闪石中的非周期结构

辉闪石中的非周期结构的观察与研究，是以发现新的宽链辉闪石作为起点

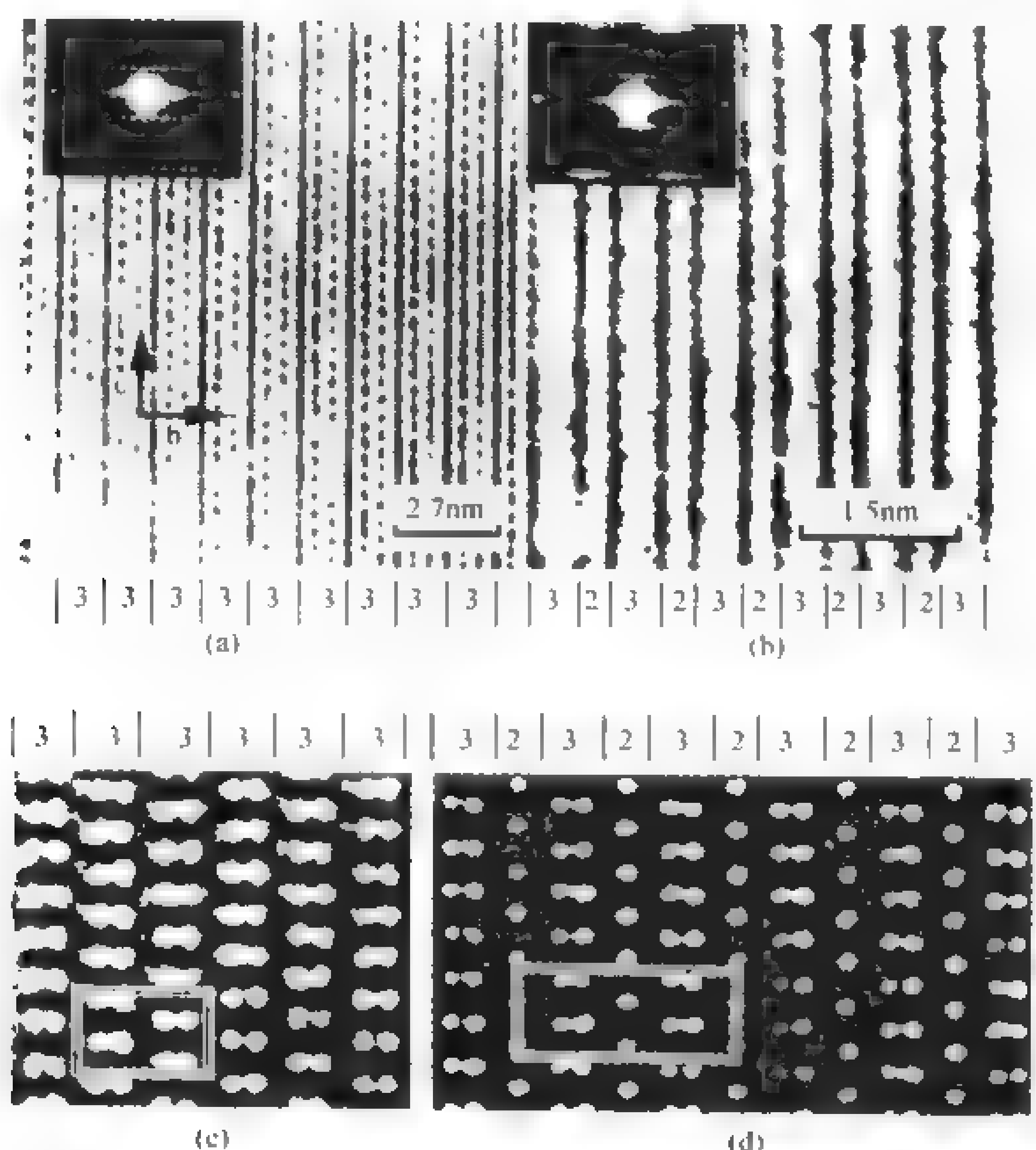


图 9.24　两种有序辉闪石的高分辨图像（Veblen，1981）
(a)、(c) 镁川石；(b)、(d) 闪川石

的。在 10 多年时间内，这方面的成果不断涌出，不但使人们更进一步认识了辉闪石非周期结构这一普遍存在的现象，而且对岩石学乃至地质体的成因、演化提供了丰富的资料。

1）辉石族矿物中的非周期结构

辉石的单链结构是闪石和云母结构的基础，因此，在由单链向双链、3 链及层状（或有限层状）演化的过程中，形成了一系列结构“混合体”，其演化途径如图 9.25 所示。辉石可以演化成闪石，也可以一步蚀变成滑石，如图 9.26 所示，辉石蚀变后可以形成 3 链硅酸盐，且表现为非周期性排列。

除了图 9.26 所列非周期结构外，在辉石中常见的结构交生体还有蛇纹石和绿泥石。图 9.27 说明了斜方辉石中绿泥石、滑石、蛇纹石及辉石中角闪石与绿泥石形成的非周期结构。

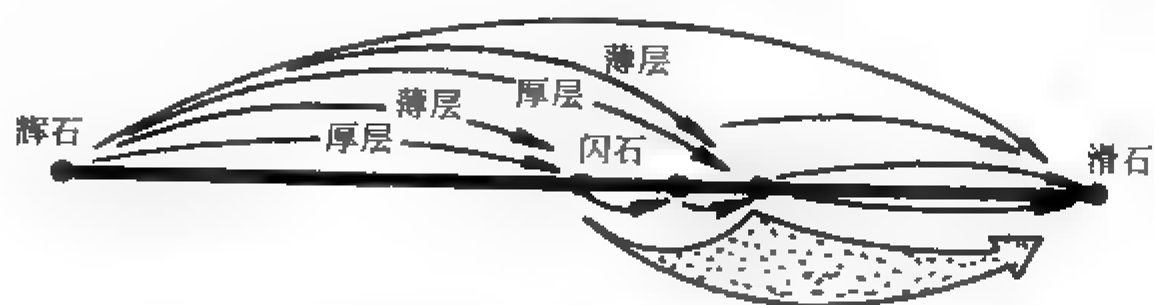


图 9.25　链、层状结构演化关系图（Prewitt，1980）

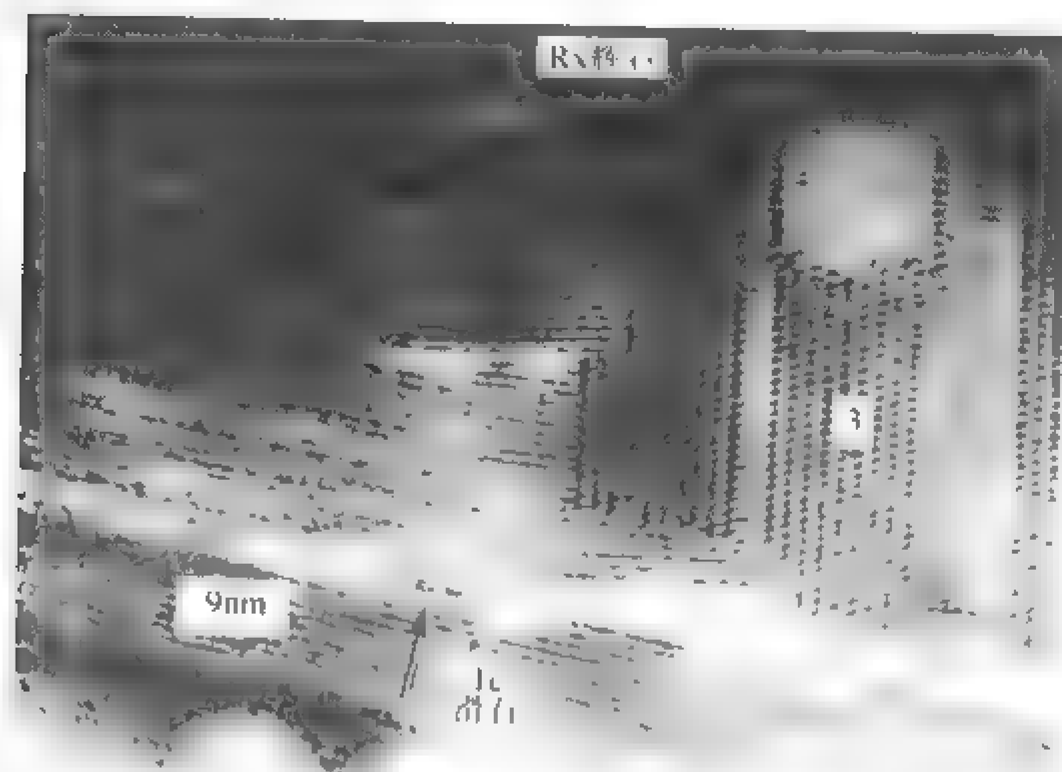
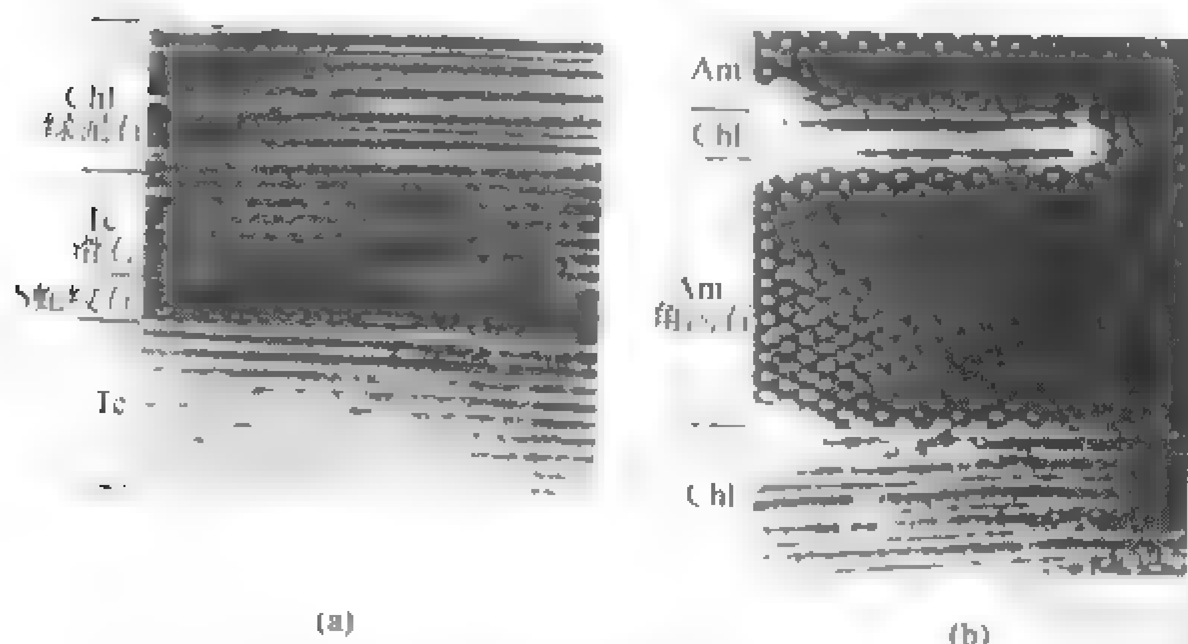


图 9.26　辉石部分蚀变成滑石后形成的非周期层状结构（Prewitt，1980）
Rx. 辉石；Tc. 滑石



(a)　(b)

图 9.27　辉石、闪石非周期层状结构（Prewitt，1980）
Chl. 绿泥石；Tc. 滑石；S. 蛇纹石；Am. 角闪石

图 9.28 是辉石结构演化过程的典型实例。在图的左边，很细的闪石和 3 链辉闪石的页片与辉石交生；而在图的右边，则可见到大面积的周期和非周期斜镁川石，以及链宽为 4、5 和 8 的宽链硅酸盐。同时，在圆圈 A、B、C 所圈区域，还可以看到很清楚的、具有不同链宽的（010）页片的尖灭现象。

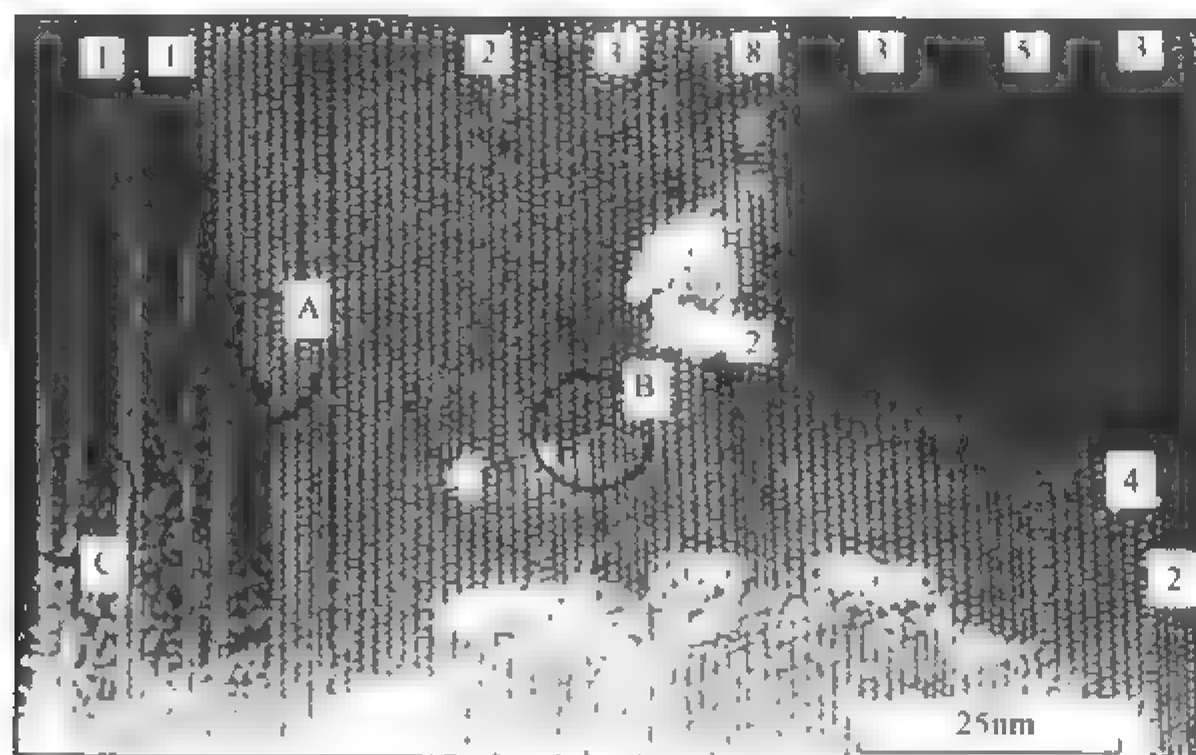


图 9.28　辉石中的非周期结构（Veblen，1981）

2）闪石中的非周期结构特征

早在 1973 年，Chisholm 就在闪石石棉中发现了链宽缺陷。在进行 X 射线单晶照相过程中，他们发现 a^* 轴和 b^* 轴方面均有拉长的衍射点，这说明在闪石结构中，垂直 b 轴方向有辉石单元或多链层的插入。在高分辨透射电子显微镜上获取了这类矿物的结构像，从而证实了 X 射线的分析结果。图 9.29 表示了美国弗蒙特 Cheste 直闪石在 b 轴方向的非周期结构。在双链结构中，有 3 链、4 链及 6 链结构。截至目前，在直闪石中也发现的硅酸盐链宽为 3、4、5、6，最宽的链可以达到 30 mm 左右。

自发现镁川石和闪川石以来，先后有不少学者在软玉、阳起石和闪石集合体中发现了很多宽链辉闪石页片，证实了作为链、层状过渡结构的宽链在直闪石中普遍存在，并探讨了相对应的演化机理。

3）宽链辉闪石中的非周期结构

与辉石和闪石相同，宽链辉闪石镁川石和闪川石及其单斜变体的结构也在完全有序与无序间变化。一些镁川石中包含有双链和宽于 3 链的硅酸盐链（图 9.30），并有非常明显的硅酸盐链的尖灭。图 9.30 左侧具有 11 链宽的硅酸盐链尖灭后，取而代之的为一个 4 链、一个 3 链和两个双链，右侧的 6 链与 3 链同时

图 9.29　直闪石中的宽链辉闪石的非周期排列（Prewitt，1980）

尖灭而形成了一个 3 链和 3 个双链。图 9.30 表示在镁川石的基体中，小范围存在的其他链，而图 9.31 则表示在闪川石中某一范围内的双链和 3 链排列不像标准的 232323…，双链与 3 链仍为 1∶1，因此化学成分与闪川石相同。

图 9.30　镁川石中的链宽非周期图像（Prewitt，1980）

图 9.31　闪川石的链宽非周期图像（Prewitt，1980）

前面我们所说的镁川石、闪川石及其单斜变体的晶体可以达几十微米，因此可以用单晶 X 射线照相及衍射仪获取晶体的结构数据，这种样品很少见，最常见的镁川石和闪川石是以很细的页片分布于辉石、闪石等矿物中。另一方面，大部分晶体中均有非周期排列的链，而且大部分样品中链的排列非常杂乱，很难给其以准确的名称，当然，化学成分也是非化学计量的。如图 9.32 所示，双链、3 链、4 链和 7 链同时产出。

图 9.32　宽链辉闪石中的非周期结构（Prewitt，1980）

4）辉闪石中的尖灭缺陷

在造岩矿物辉闪石中，常见的有两种尖灭缺陷。一种是硅酸盐链尖灭，另一种为拉链式尖灭。

所谓链尖灭是指一个或很多硅酸盐链完全消失或变成其他宽度硅酸盐链的缺陷。在矿物变形过程中伴随着位错，这样则使硅酸盐链在颗粒边界尖灭，这时几乎所有的硅酸盐链均沿缺陷被切断。一般认为，这种尖灭可能是在晶体的自然变形中形成的。宽链辉闪石的一个或几个页片中，也存在协同尖灭的缺陷，其特点为：在叶片总宽度不变的条件下，链之间相互转换。如图 9.33 箭头所示的区域内，可以看到双链与 3 链的协同尖灭。

拉链式尖灭也是一种常见的结构缺陷，其特点是沿 c 轴方向具有不同宽度的硅酸盐链尖灭，它不切断任何其他链。由于其形状与拉链非常相似，因此称为拉链式尖灭。很多拉链式尖灭是连贯的，即这种缺陷没有引起“拉链”以外的结构的破坏或畸变。图 9.34 表示了一种简单的连贯尖灭缺陷，其尖灭的链宽为 6、7、8；图 9.35 则表示了一种协同的尖灭缺陷，虽然在一定范围内尖灭的链宽不同，但在此范围以外的硅酸盐链仍未发生畸变。

非连贯拉链式尖灭缺陷与连贯拉链式尖灭缺陷的最大区别是：随着某一宽度硅酸盐链的尖灭，周围的链也发生畸变，如图 9.36 所示，当一种 3 链尖灭时，周围的链则相应位移，以充填由于 3 链变为双链所形成的空隙［图 9.36（a）］；有时链的尖灭也可引起硅酸盐链的弯曲［图 9.36（b）］。如果在结构的某一区域有几个拉链式链尖灭，平面位错则是联系它们的桥梁。

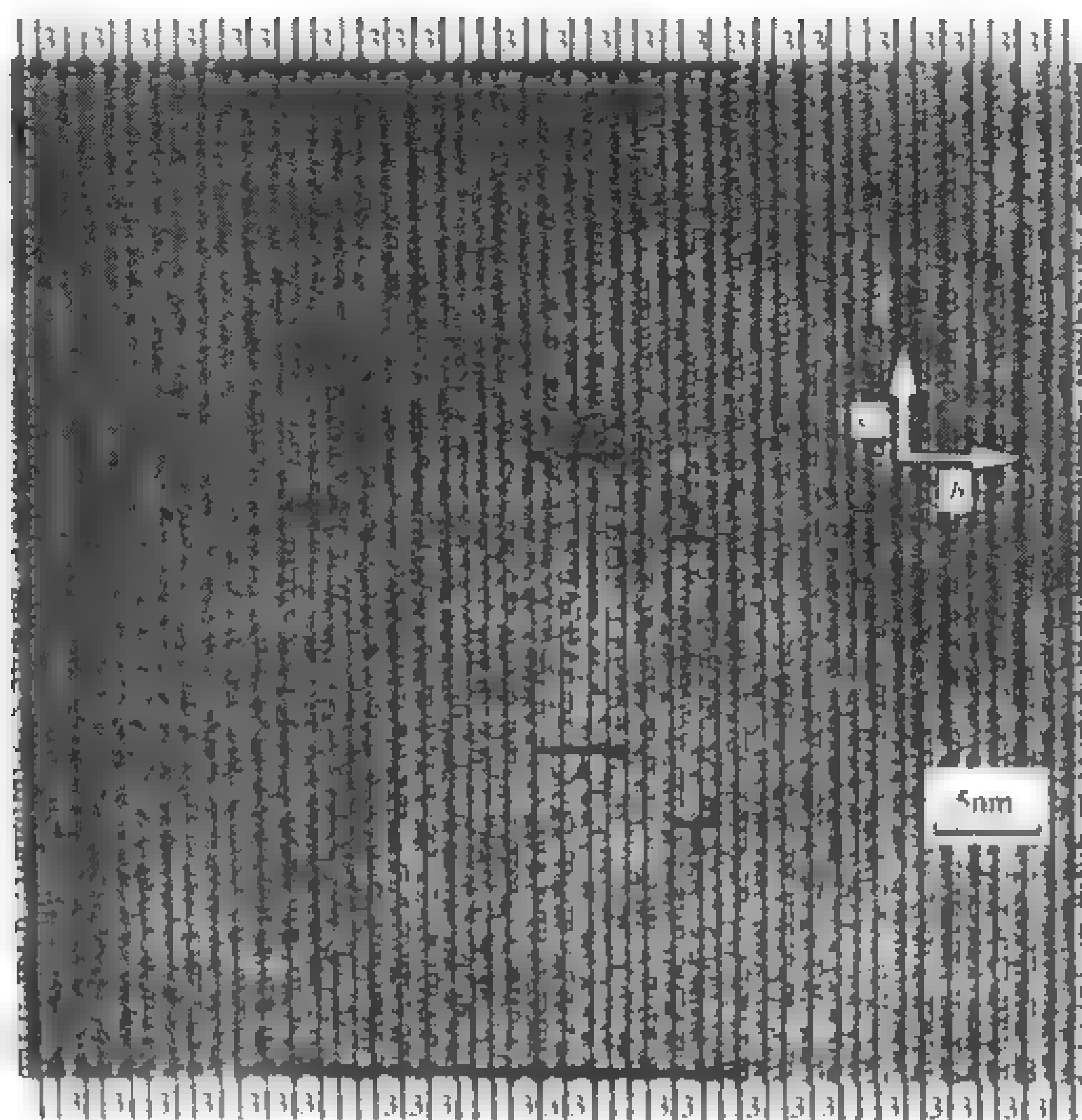


图 9.33　辉闪石中链的协同尖灭缺陷（Prewitt，1980）

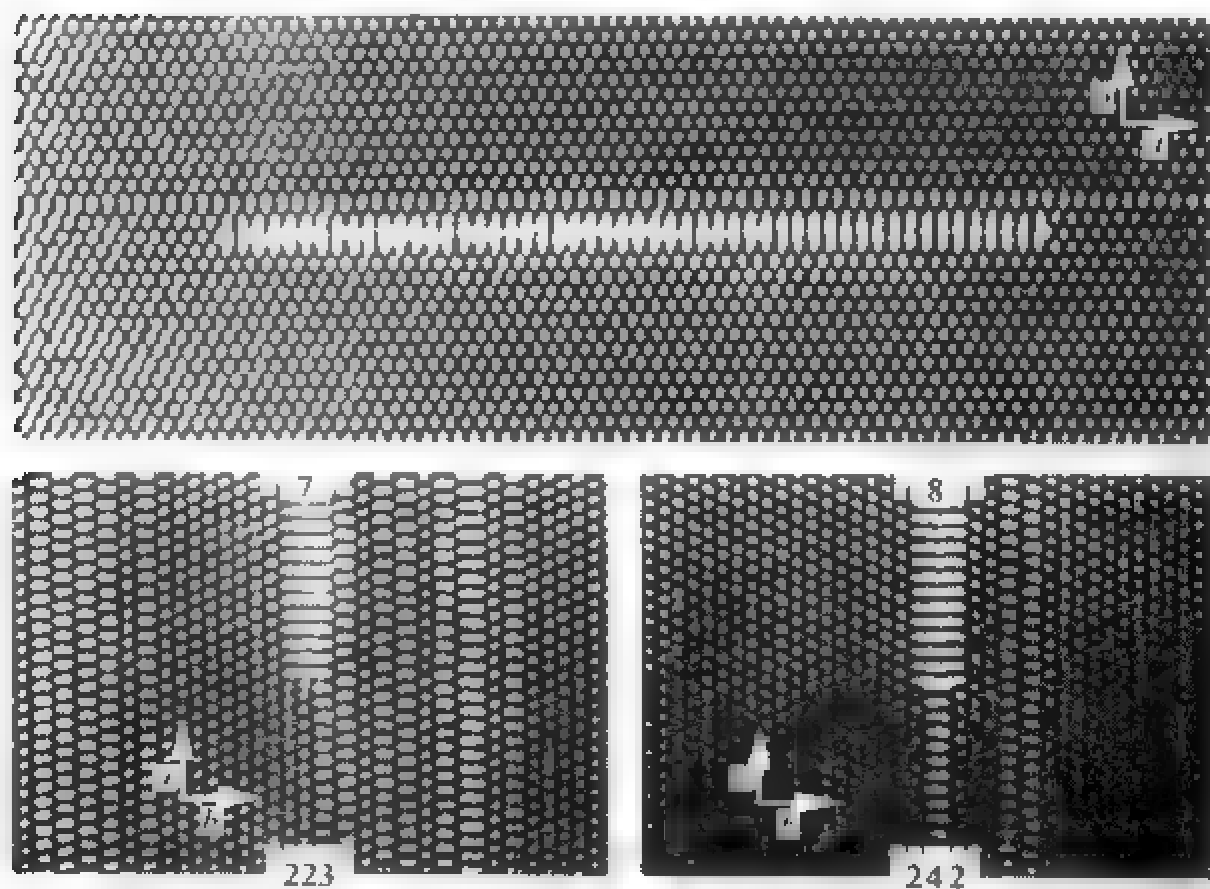


图 9.34　简单的连贯拉链式尖灭缺陷（Prewitt，1980）

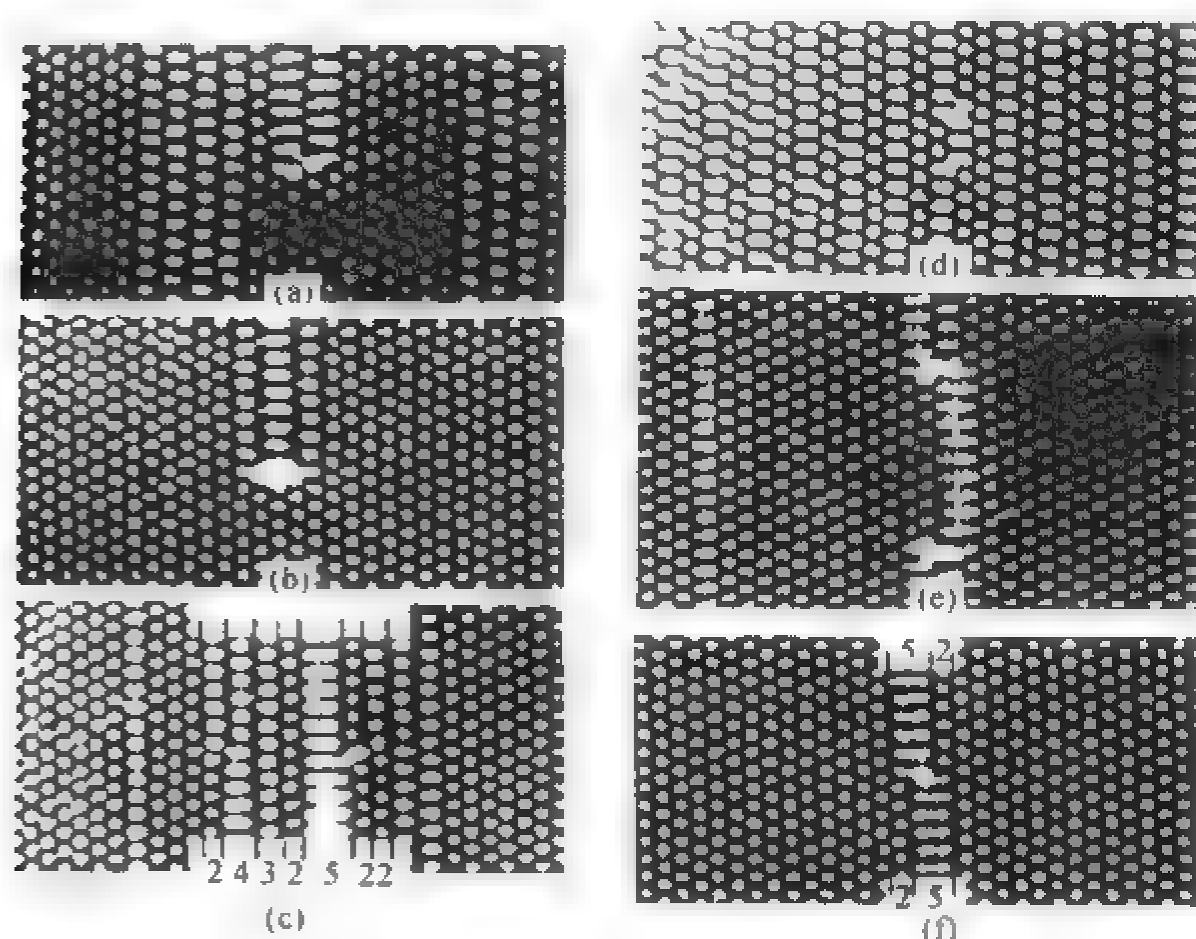


图 9.35　协同的连贯拉链式尖灭缺陷（Prewitt，1980）

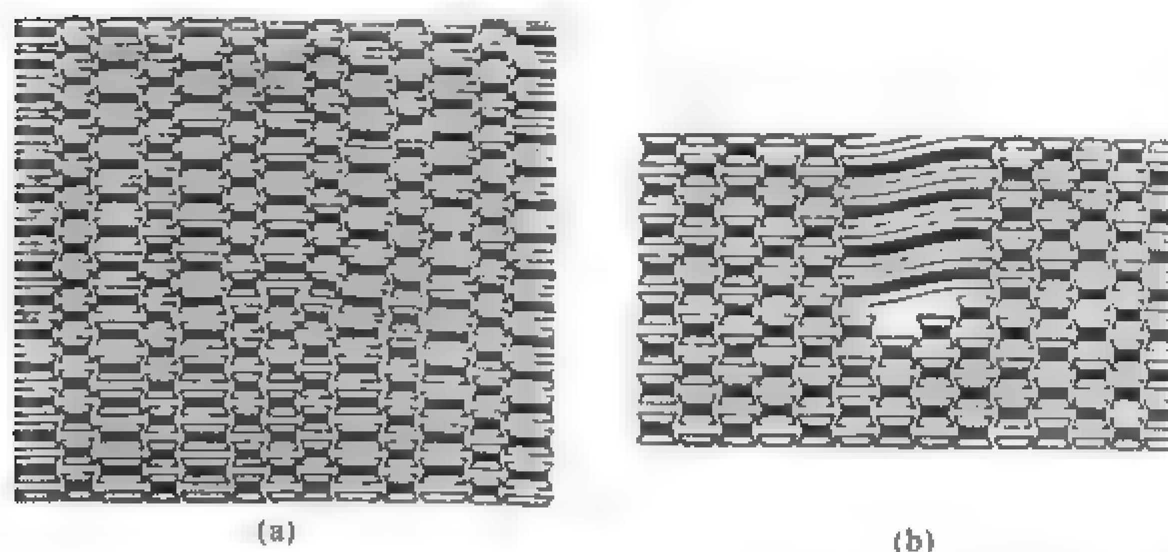


图 9.36　两种非连贯拉链式尖灭缺陷示意图（Prewitt，1980）

4.2.3　非周期结构的形成机理

非周期结构的形成机理讨论是以实际样品观察与室内实验结果为依据的，且带有一定的推测成分。实际上，黑云辉闪石非周期结构的形成就是多体反应的直接结果。从广义上来说，形成机理可以概括为两类：①整体反应机理，链宽的转化沿宽广的反应前沿进行，这一类可以粗略地看成与金属学向公认的群体转化机理类似；②页片和边界机理，在两相界面间，由于细小页片的生长或页片边界的

移动而进行，此类机理则在很多方面与一些硅酸盐矿物中溶页片的成核和生长机理相同。

整体反应机理主要针对于辉石、直闪石间的反应边结构及两者向层状硅酸盐过渡时产生的非周期结构。图 9.37 表示直闪石转化为滑石时沿（010）、（210）和（100）方向定向的页片界面，可以看到，直闪石沿某一结晶方向整体转化成了滑石。页片和边界机理则说明在周期性黑云辉闪石结构中，不同宽度的硅酸盐链是如何成核、生长的；同时也可以解释拉链式尖灭缺陷的生成过程。总之，寄生于主晶中的各种尖灭缺陷均可以用此种机理解释。

在黑云辉石类矿物中，已大量发现单链、双链、3 链以及多链的过渡关系或交生关系，以往均从非周期、尖灭缺陷等粗糙的理由加以解释，为进一步深入解释这些现象，很有必要将准周期理论用于解释这类矿物形成机理。

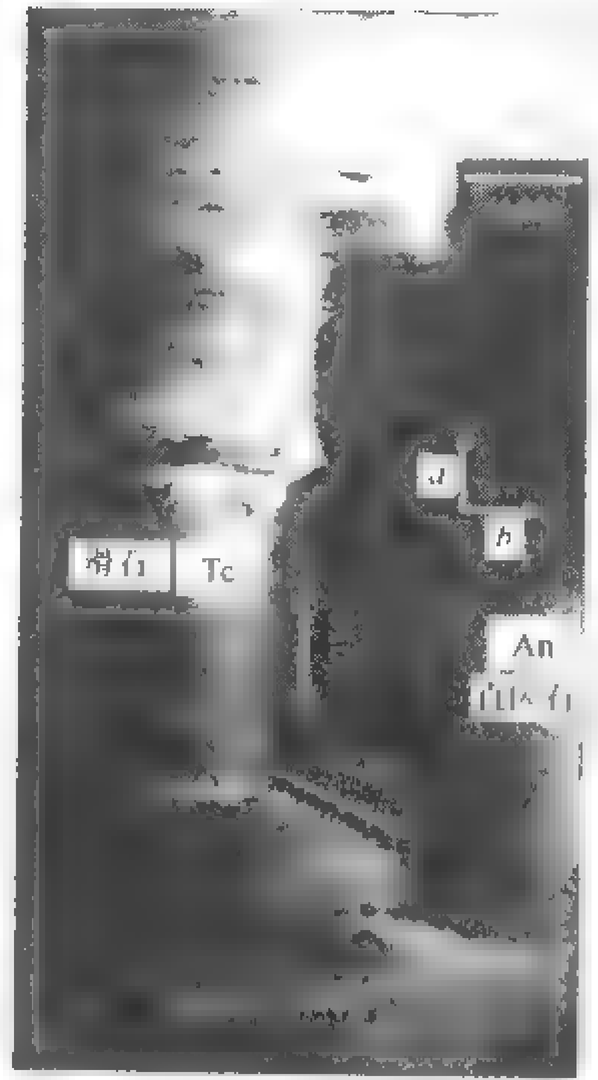


图 9.37 直闪石转化为滑石时沿（010）、（210）和（100）方面定向的页片界面（Prewitt，1980）

4.3 矿物中的调幅结构

4.3.1 调幅结构的概念

调幅结构（modulated structure）是天然矿物的一种常见现象，其特征表现在 X 射线衍射图中非布拉格衍射的出现，将这些衍射点称为卫星点。卫星点的存在说明在倒易空间中，矿物的单位晶胞增大整数倍（周期超结构）或非整数倍（非周期、准周期结构），从而可以确定基本结构的周期性、准周期或非周期性畸变特征。

调幅结构指的是：在基本晶格上叠加有较大周期性的结构或成分变化波。后者对前者不仅有调幅，而且有其他调制作用。根据调幅波和亚晶胞周期的关系，可以分为相称和不相称调幅结构。如果相称，则说明调幅周期是亚晶胞周期的整数倍，如果每一原子位移和每一原子质点的占位限定在这种长程有序结构的单位晶胞内，那么这种调幅结构将难以和超结构区分，实际上是超结构。随着温度、压力的改变，原来相称的调幅结构可以变成不相称，当然，调幅周期也随成分、温度或其他参数作连续变化。如果是不相称调幅结构，则说明叠加在亚结构上的长周期与亚结构周期没有任何特殊关系，其调幅函数是无理数，不能用简单的超结构来描述，应用调幅结构，有时用准周期调幅结构或准周期结构描述更为合适一些。

按照调幅函数的特征，也可以将调幅结构的周期性畸变分为两类（图 9.38）：①位移型调幅；②成分密度调幅。位移型调幅结构中，调幅函数可以引起原子位置在横向或纵向上的周期位移。成分密度调幅结构中，等效原子位置的散射密度是周期性变化的，不同质点的占位率是周期性、准周期性、非周期性变化的。天然矿物是一综合体，既可有相称或不相称的位移型调幅、成分密度调幅，也可在一个样品中存在位称型和成分密度型调幅，且在不同部位具有不同的相称程度。

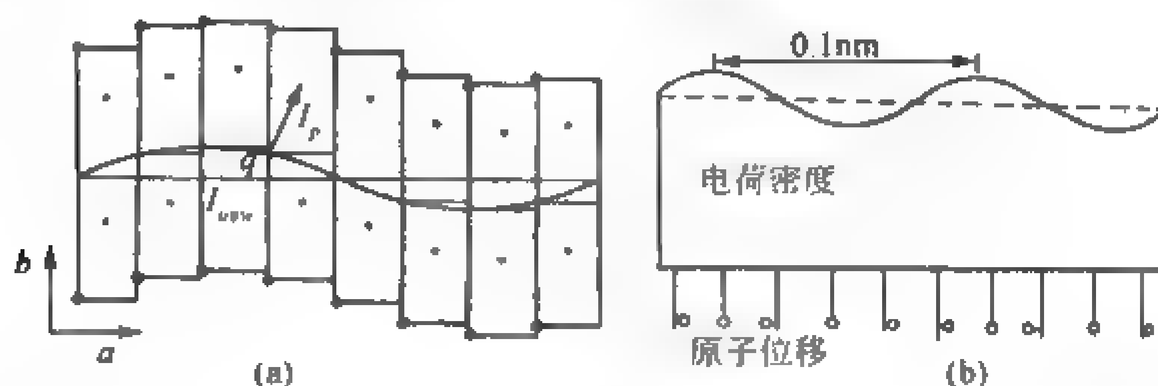
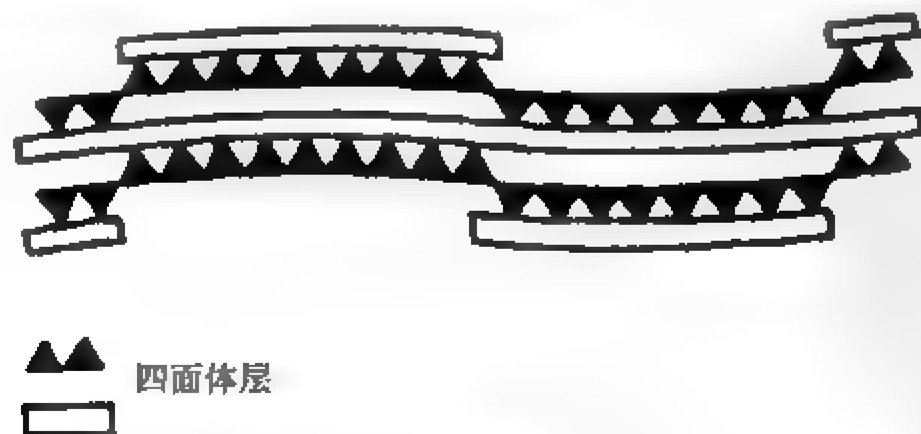


图 9.38 调幅结构的形成示意图
（a）位移型调幅；（b）密度型调幅

调幅结构的重要性表现在：它是一种结构转化为另一种结构，或在均一相还未变成几个相的过程中形成的中间阶段产物。调幅结构提供了晶体转化机理的重要信息，同时，也提供了产生非化学计量相所需的微小化学变化的途径。截至目前，在很多矿物中发现了调幅结构的信息，如长石、辉石、蛇纹石及一些硫化物、氧化物和碳酸盐。

4.3.2 与结构畸变有关的调幅结构

叶蛇纹石（成分为 $Mg_{3-x}Si_2O_5(OH)_{4-2x}$）的波状结构是调幅结构的具体表现，这是由于八面体氢氧层与四面体硅氧层间结构的不相称（差异）引起的（图 9.39）。这些正弦波状的畸变区域的宽度常大于 4 nm。在高分辨透射电子显



四面体层

图 9.39 叶蛇纹石结构畸变（Veblen，1981）

微镜下，可以很容易观察到这种结构的图像。图 9.40 显示了叶蛇纹石的规则调幅结构，其调幅波长为 4.5 ~5 nm，调幅方向是垂直于 c^* 轴的黑带。

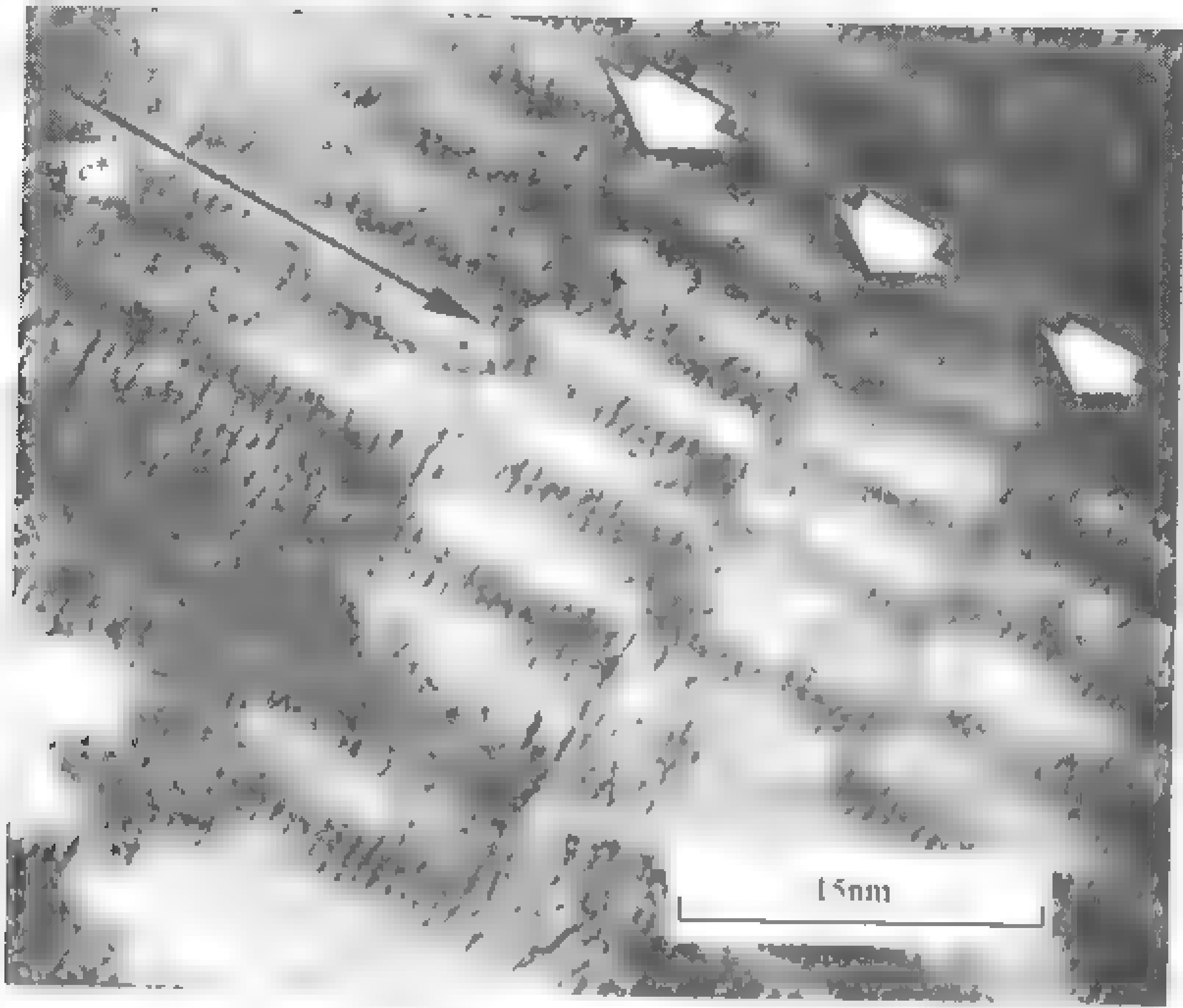
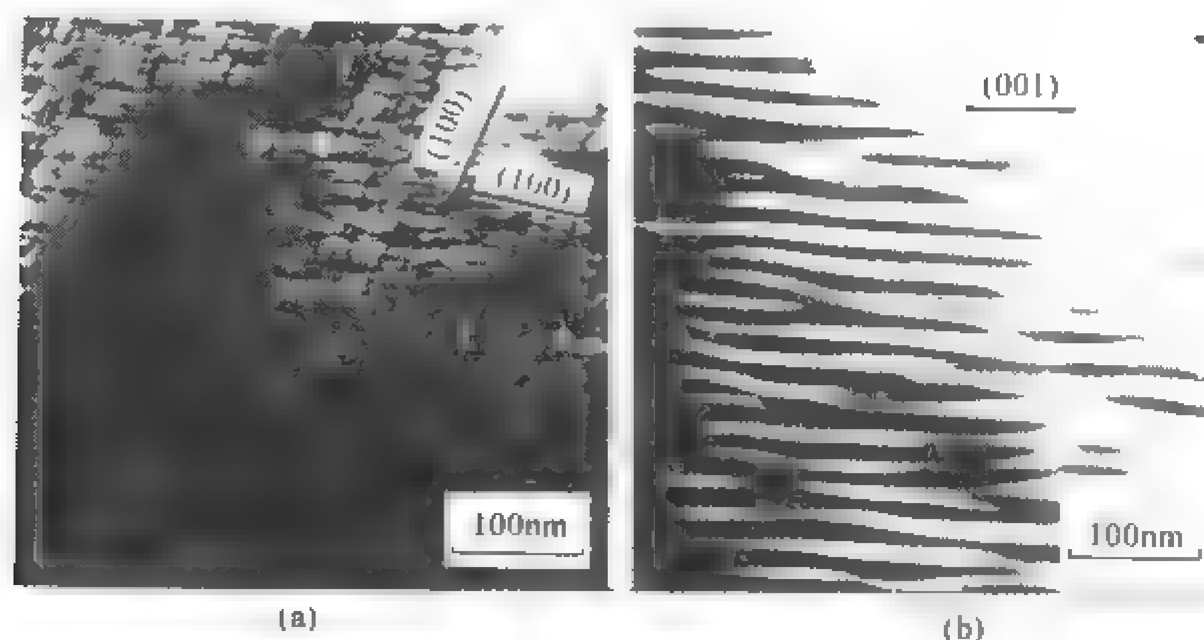


图 9.40　叶蛇纹石的调幅结构图像（Veblen，1981）

4.3.3　与成分变化有关的调幅结构

辉石中具有两种调幅结构：①细的调幅结构，是由近于（100）和（001）的调幅构成；②粗大的调幅结构，由近于（001）定向的调幅构成［图 9.41（a）、（b）］。在调幅结构中，近于（001）的调幅一般较粗（波长较大），具有较强的衍射衬度（振幅较大），其波长范围在 10 ~ 20 nm 之间。（001）调幅总的振幅（成分差异）一般较小，因此电子衍射仅显示了沿 a^* 轴和 c^* 轴的条纹。（100）调幅通常较小，因此当（001）调幅粗化超过 20 ~ 30 nm 时，它则完全消失。两种调幅生长行为间的差异可以用它们塑性应变能的差异来解释，具有低能量方向的调幅将会生长、粗化，而具有高能量方向的调幅则会衰退。

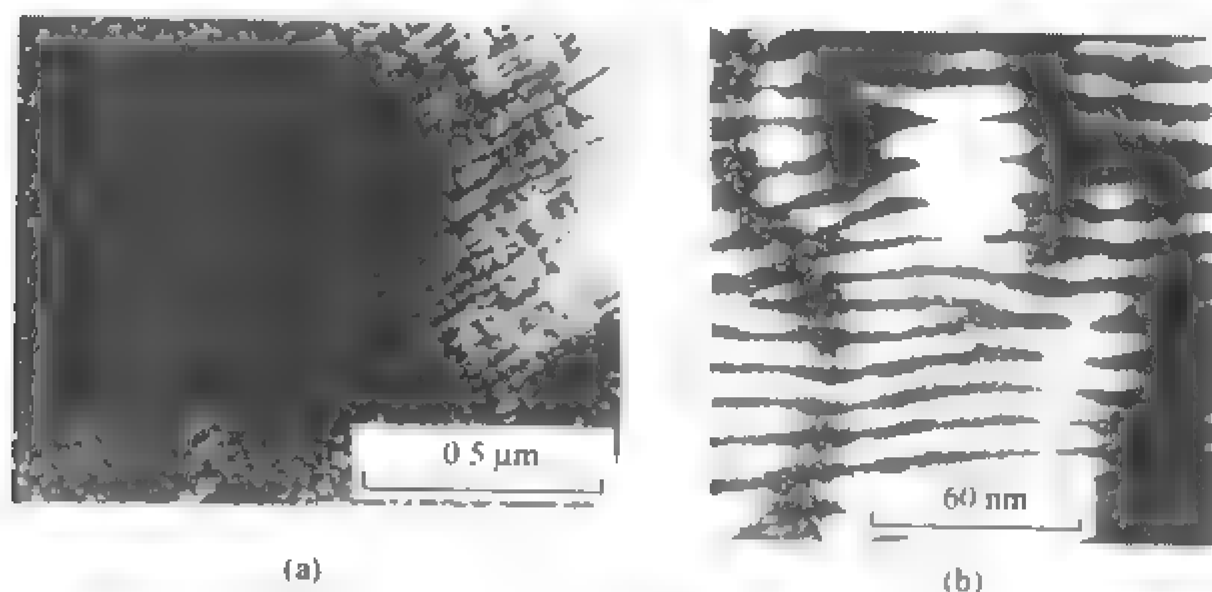
斜长石矿物中的调幅结构现象也很常见。如成分为 An_{82} 的钙长石具有一种格呢状的调幅，调幅方向平行（010）和（$\bar{1}01$）［图 9.42（a）］。一般来说，斜长石中出溶条纹的平均“波长”随着钠长石含量的增多而略微增大，其对应关系大致为 An_{85} − 12.5 nm、An_{82} − 20 nm、An_{81} − 40 nm、An_{79-76} − 60 nm、An_{74-76} −



(a)　(b)

图 9.41　单斜辉石的两种调幅结构（Veblen，1981）

85 nm。同时，在几乎纯净的钠长石（$Ab_{94}An_3Or_3$）中也可见到单方向的调幅［图 9.42（b）］，这些均是成分变化所产生的调幅结构。



(a)　(b)

图 9.42　斜长石的调幅结构暗场像

在矿物晶体结构研究中，很有必要将周期调幅结构、准周期调幅结构、非周期结构等区别开来，这一研究不仅对矿物学，而且对岩石学、矿床学、地球化学等都具有重要的理论意义和实际意义。

4.4　反相晶畴结构

4.4.1　*辉石矿物的反相晶畴结构*

1）易变辉石

用 X 射线研究不同形状的易变辉石时就可以发现，火山岩易变辉石 $h+k$ 为奇数的衍射点比 $h+k$ 为偶数的衍射点宽，在急速冷却环境下生成的样品更是如

此。衍射点的变化是由样品中存在的反相晶畴结构（Anti-phase domain structure）引起的。

为了弄清易变辉石反相晶畴的生成机理，需先了解其结构的特征。在易变辉石单位晶胞中，沿 c 轴方向有 4 条硅氧四面体链，每两条是等价的（A 链和 B 链），二者仅在联结方向上有所不同。八面体位置以大半径的 Ca 充填 M_2 位，因而在钙附近类似于透辉石结构；M_1 位的铁（或 Mg）附近则近似于斜铁辉石结构。易变辉石的结构则可以认为是它们在空间上的平均。根据以上结构特征，可以定量地说明 $h+k$ 为奇数衍射的加宽原因，这是易变辉石沿 c 轴方向存在柱状晶畴结构，相邻晶畴以 $(a+b)/2$ 位移而呈反相位关系。当为 C 格子时，所有硅氧四面体等同而不会出现 $h+k$ 为奇数的衍射，如果 A 链（以"U"表示）和 B 链（以"V"表示）交互排列则形成 P 格子，从而使 $h+k$ 为偶数，奇数的衍射点出现，如图 9.43 所示。图 9.44 是成分为 $W_{0-4}En_{46-48}Fs_{48-50}$ 的易变辉石的反相晶畴的透射电子显微镜暗场像。

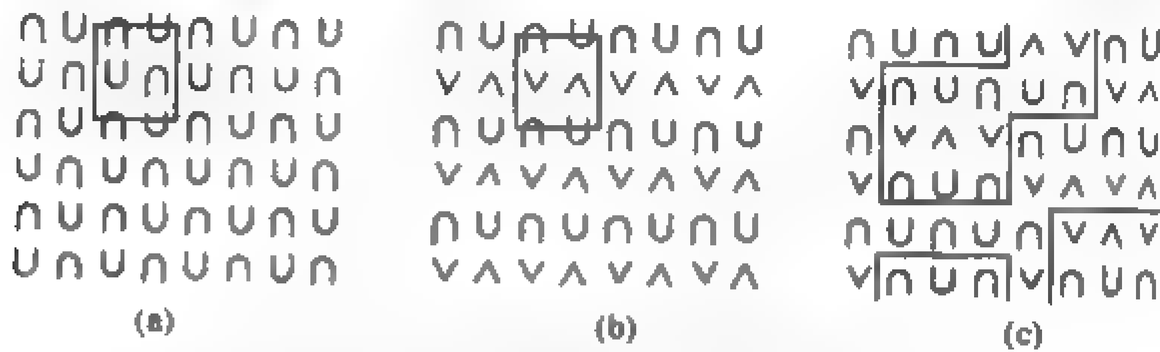


图 9.43　易变辉石反相晶畴生成示意图

（a）高温状态下的 C 格子；（b）低温状态下的 P 格子；

（c）含反相晶畴的 P 格子；直线表示反相晶畴边界

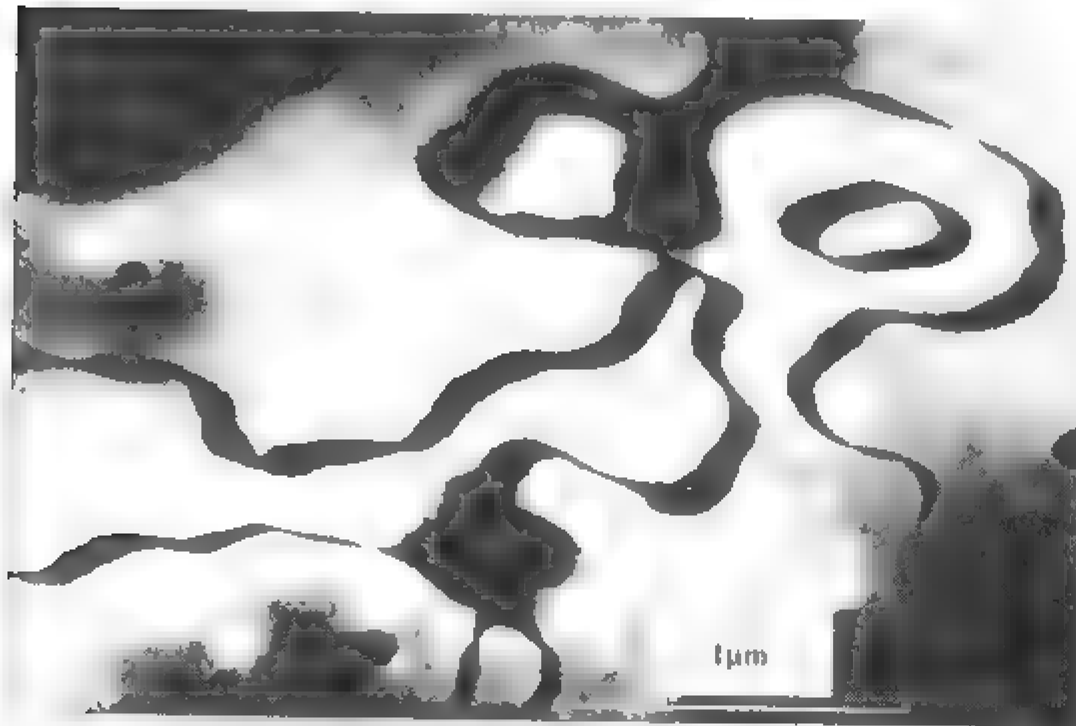


图 9.44　易变辉石反相晶畴的高分辨暗场像（Veblen，1981）

根据衍射点的加宽程度可以计算晶畴的平均大小，而晶畴大小又可以作为冷却速率的粗略标志。一般来说，快速冷却形成的反相晶畴较缓慢冷却形成的小。而有人做过实验，在急速冷却和缓慢冷却下均可形成大的反相晶畴，而在中等冷却速率条件形成的晶畴则相对较小。因此，易变辉石反相晶畴的大小和形态与成分和冷却史之间存在着很复杂的函数关系。这也提醒人们，在使用反相晶畴与冷却速率关系时必须依据可靠的实验数据，且必须与实际的地质环境相结合。

易变辉石反相晶畴的形成与高温相的 $C2/c$ 空间群向低温相的 $P2_1/c$ 空间群转变有关。随着温度的下降形成了具有原始格子的晶核，并逐渐扩大成晶畴。如果晶核间的边界部位结构连续，则变为一个晶畴；而当晶畴间具有 $(a+b)/2$ 的位相差时，边界部位则停止生长，使反相晶畴得以保存。相同链排列形成的局部结构部位，即反相晶畴边界，有利于钙的充填，因而也固定了晶畴边界。

研究证明，火山岩中易变辉石反相晶畴的形成经历了以下过程：先结晶出 C 格子晶体；随着温度的下降，$C2/c$ 空间群相不稳定而形成 $P2_1/c$ 空间群晶核；$P2_1/c$ 空间群相的粗化使部分 Ca 向未相变部分迁移、聚集；Ca 在界面上富集形成透辉石结构，作为反相边界而保留下来。

2）绿辉石

绿辉石是成分介于透辉石和硬玉之间的单链状结构硅酸盐，在很多绿辉石中也可见到反相晶畴结构。

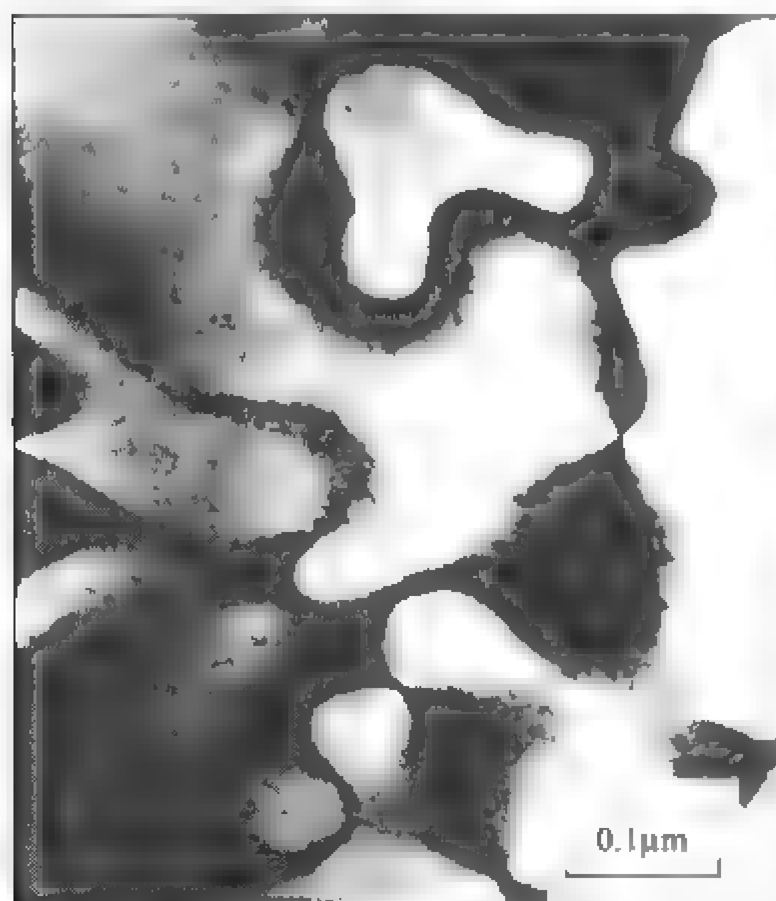


图 9.45　绿辉石反相晶畴的高分辨暗场像（Veblen，1981）

一般认为，成分为 $Na_{0.5}Ca_{0.5}Al_{0.5}(Mg, Fe)_{0.5}Si_2O_6$（即硬玉 50%，透辉 50%）的绿辉石可以在高温下形成 $C2/c$ 空间群结构，低温下形成 $P2/n$ 空间群结构，两者间的主要区别是八面体阳离子的有序。因为在高温下 Ca、Na 在 M_2 位无序排列，Mg、Al 在 M_1 位无序排列；而在低温下，Ca、Na 则在两种不同的 M_2 位有序，Mg、Al 在两种 M_1 位有序。

与 $P2_1/c$ 空间群辉石类似，$P2/n$ 空间群绿辉石反相晶畴的位移矢量也为 $(a+b)/2$（图 9.45），但绿辉石 C 格子向 P 格子转变的有序反应非常缓慢。

易变辉石和绿辉石中反相晶畴的

性质及冷却行为不尽一致，这主要是由于生成反相晶畴的反应机理不同。在 $P2_1/c$ 空间群辉石中，反相晶畴由位移变化而产生；而绿辉石晶畴则是通过阳离子扩散的有序反应产生。由于缺乏由钙的分凝形成的反相边界的针状物，因此易变辉石晶畴边界可以很快移动，因为这个运动仅需原子位移的镜面调节即可实现；而绿辉石反相边界的移动则需在较低温下由八面体阳离子的扩散实现，所以晶畴的粗化是一个很缓慢的过程，这就是为什么仅在变质岩的绿辉石中见到反相晶畴的原因。绿辉石晶畴的粗化除与易变辉石相同、其晶畴是均匀增大外，还有非均匀生长的情况，表现为单个晶畴生长，小的晶畴消失。从形态上来说，绿辉石晶畴边界较为平滑，这可能与绿辉石中晶畴生长机理或与反相边界有关的界面能有关。

4.4.2　斜长石中的反相晶畴非周期结构

斜长石中的反相晶畴非周期结构较辉石更为常见，也更为复杂。现已证明斜长石中存在着两种反相晶畴结构：①与 b 反射（$h+k$ 为奇数，l 为奇数的反射）的弥散有关的 b 反相晶畴；②与 c 反射（$h+k$ 为偶数，l 为奇数）和 d 反射（$h+k$ 为奇数，l 为偶数）有关的 c 反相晶畴。b 反相晶畴的位错矢量为［110］/2，它是从高温型（CT 格子）向中温型（IT 格子）转变时产生的。c 反相晶畴的位移矢量为［111］/2，是在 IT 向 PT 转变时产生的。这种转变与四面体阳离子的有序无关，只取决于阳离子的位错。

在矿物形成过程中，随着地质条件的改变，一系列结构上具有相似性的矿物之间则发生相变，形成具有一定尺寸的晶畴结构，相邻晶畴间相差半个结构周期而连续。因而，在透射电子显微镜下呈现明暗分布的结构相，这就是反相晶畴结构。

反相晶畴结构在硅酸盐矿物，特别是在长石和辉石中非常普遍。亦已证明，易变辉石、绿辉石和斜长石中存在着大小不同的反相晶畴结构。

单纯用周期结构理论来解释反向晶畴结构是不够的，用准周期结构理论来解释这类现象中一些重要疑难问题具有重要的现实意义。

4.5　层状硅酸盐矿物中的非周期结构

4.5.1　规则、无规则混层

层状结构硅酸盐是地表广泛分布的矿物，其准周期结构、非周期结构主要表现在常说的混层（间层）矿物中。其特征是：两种或两种以上的不同结构单元层沿 c 轴排列，若排列具一定规律，可以归纳出单元层的重复周期，则称为规则混层（实际上是一种周期结构）；当排列无序或非周期性排列时，则称为无规则

混层。无规则混层（一维准周期结构、非周期结构）远比规则混层矿物常见。

层状硅酸盐结构均具有二维（$a+b$ 方向）的单元层，即硅氧四面体－八面体－硅氧四面体组成的平面网。这一结构的相似性使不同层状矿物平行（001）方向的连生成为可能。根据单元层重复周期的不同，将混层矿物分为三类：①二单元层具有相同的比例，且相间排列，如 ABAB、AABBAABB、AAABBBAAABBB 等；②单元层比例不同，如 ABBABB、AABBBAABBB；③单元层（二单元层或三单元层）呈准周期、非周期性排列。对于第三类混层矿物，在有限的空间内怎样计算各单元层的比例，如图 9.46 所示，是准周期结构理论应用研究的重要问题。

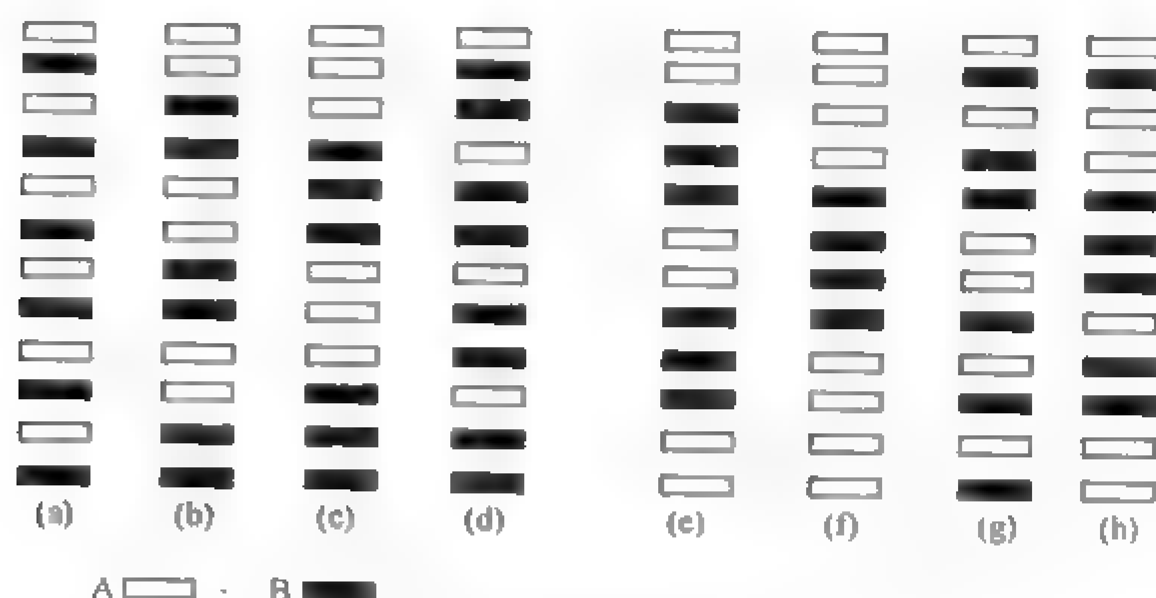


图 9.46　二种结构单元混层的八种结构模式
(a)～(e) 规则混层结构；(f) 具有分凝作用的混层结构；
(g)、(h) 不规则混层结构

目前已发现的混层矿物数是越来越多，其堆积顺序也越来越复杂。有必要从周期排列、有规自相似准周期和无规自相似性准周期加以研究。

4.5.2　*混层状硅酸盐矿物*

一些常见的规则混层、不规则混层矿物有：

1）规则或近规则的二元混层矿物

白云母－蒙脱石→累托石

绿泥石－蛭石→绿泥间蛭石

伊利石－蒙脱石

绿泥石－蒙脱石

海绿石－蒙脱石

云母－蛭石→水黑云母

二八面体绿泥石－二八面体蒙脱石→绿泥间蛭石
蛇纹石－绿泥石
二八面体绿泥石－蒙脱石→迪开间蒙脱石（托苏石）
滑石－皂石→滑皂石
高岭石－蒙脱石
2）长周期的有序型混层矿物
伊利石－蒙脱石　海绿石－蒙脱石
3）随机或近于随机的混层矿物
伊利石－蒙脱石　蒙脱石－绿泥石
海绿石－蒙脱石　绿泥石－蛭石
云母－蛭石　高岭石－蒙脱石
云母－二八面体绿泥石　云母－绿泥石

第十章　配合物晶体的设计与合成

自从1892年维尔纳（Werner，1866～1919年）创立配位化学以来，配位化学始终处于无机化学研究的主流。它所研究的主要对象为配位化合物，集中研究以金属阳离子受体为中心和以N、O、S、P等为授体原子的配体而形成的所谓"Werner配合物"。

对于配位化合物晶体，尤其是配位聚合物晶体，需要通过反应的方式才可能获得较好的晶体，配位聚合物的合成与晶体培养是紧密结合在一起的，配位聚合物属于配位化合物，是有机配体和金属离子之间通过配位键形成的具有高度规整的无限网络结构的配合物，是晶体工程应用于超分子化合物的具体体现。配位聚合物通常采用常规的溶液法、扩散法（包括气相扩散、液层扩散和凝胶扩散）以及水热或溶剂热合成法制备

1. 常规的溶液法

1.1　Robson的设想和开创性的工作

1989年，Richard Robson（澳）等提出了如下设想：以一些简单矿物的结构为网络原型，用几何上匹配的分子模块代替网络结构中的结点，用分子链的连接代替其原型网络中的单个化学键，以此来构筑具有矿物拓扑的配位聚合物。他们以4,4′,4″,4‴-四氰基苯甲烷（TCPM）为配体与$[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$在硝基甲烷溶剂中反应，通过溶剂挥发法，成功地合成出亚铜氰基配位聚合物，在该聚合物中，具有四面体构型的Cu（Ⅰ）离子与四个氰基相键合，同时每个氰基又与四个Cu（Ⅰ）离子键合，从而构成了三维金刚石网状结构（图10.1）。同时预言该类材料可能产生出比沸石分子筛更大的孔道和孔穴。

Robson的设想和开创性的工作为配位聚合物的研究指明了发展方向。此后这一领域的研究得到了迅速发展，大量具有新奇网络结构的配位聚合物被大量合成出来。

将选择的金属盐、有机配位体以一定的比例溶解在合适的溶剂中，通过加热或静置使其自组装产生配位聚合物晶体。配位聚合物在过饱和的溶液中析出晶体，如果较好应用这个方法，就能够合成出各种各样的配位聚合物晶体。

配位聚合物是由金属离子和有机配体在一定条件下组装形成的，所以具有不

同配位属性的金属离子和有机配体对整个聚合物的结构具有决定性。由于配位聚合物的网络结构可以看做具有特定连接数的配体和金属离子结点的组合，每种配位聚合物的网络结构都可能有几种结点的组合方式，同种结点的组合也可能出现多种网络结构，这导致了配位聚合物网络结构的多样性和难以预测性

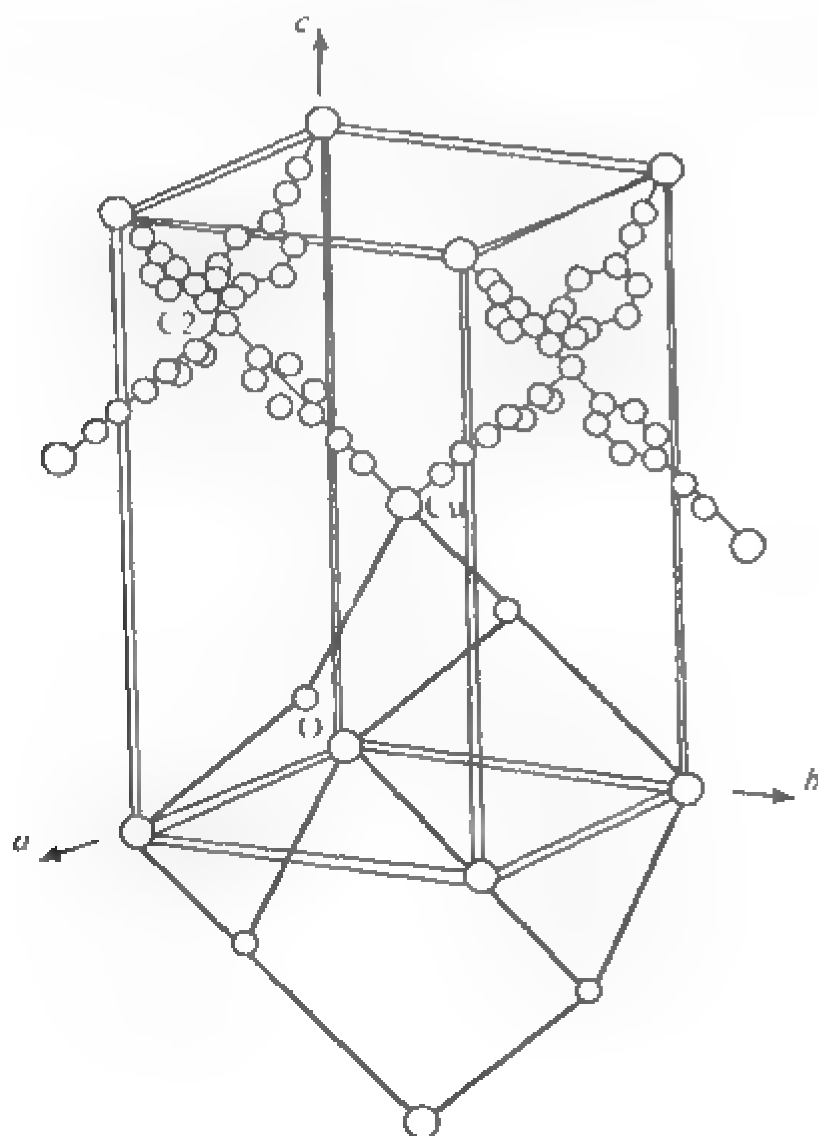


图 10.1　$Cu^{I}(TCPM)BF_4$ 的金刚石网络结构

1.2　配位聚合物晶体之间热力学稳定性转化

由于这些结点间由配位键连接，配位聚合物既具有热力学稳定性又有一定的动力学活泼性。因此在配位聚合物的形成过程中，网络结构可自发进行调整从而形成最稳定结构。具有动力学活泼性的配位聚合物的反应速率较大，通过控制反应时间，可以得到具有动力学稳定性的配位聚合物晶体。朱龙观等用常规溶液法，合成出了具有动力学稳定性的$\{[Cu(1,4\text{-}BDC)(phen)(H_2O)]\cdot(H_2O)(DMF)\}_n$配位聚合物晶体。合成方法：将 0.5 mmol 的 $CuCl\cdot 2H_2O$ 加入到含有 0.5mmol 对苯二甲酸（BDC）和 0.5 mmol 邻二氮菲（orthophenanthroline）的 20 cm^3 N,N-二甲基甲酰胺（DMF）溶液中，将混合溶液搅拌 30 min，过滤除去绿色

的沉淀，将滤液在室温下放置约 1 个月，就得到蓝色的{[Cu(1,4-BDC)(phen)(H_2O)]·(H_2O)(DMF)}$_n$配位聚合物晶体(图 10.2)，这个配位聚合物晶体不具有热力学稳定性，若把它在空气中放置两个月，则转化为具有热力学稳定性的[Cu(1,4-BDC)(phen)(H_2O)]配位聚合物晶体（图 10.3）。

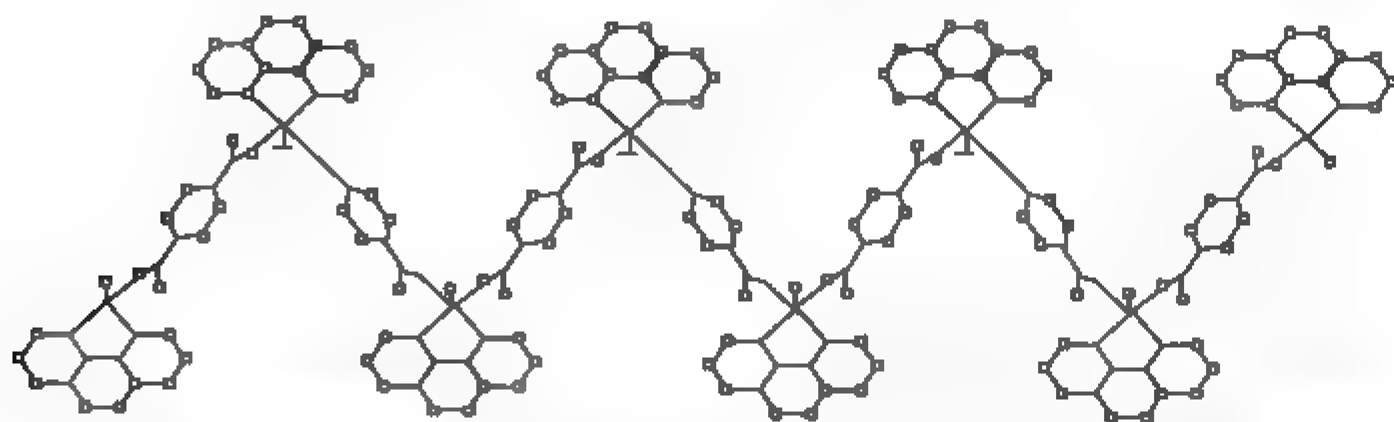


图 10.2　配位聚合物{[Cu(1,4-BDC)(phen)(H_2O)]·(H_2O)(DMF)}$_n$ 的结构

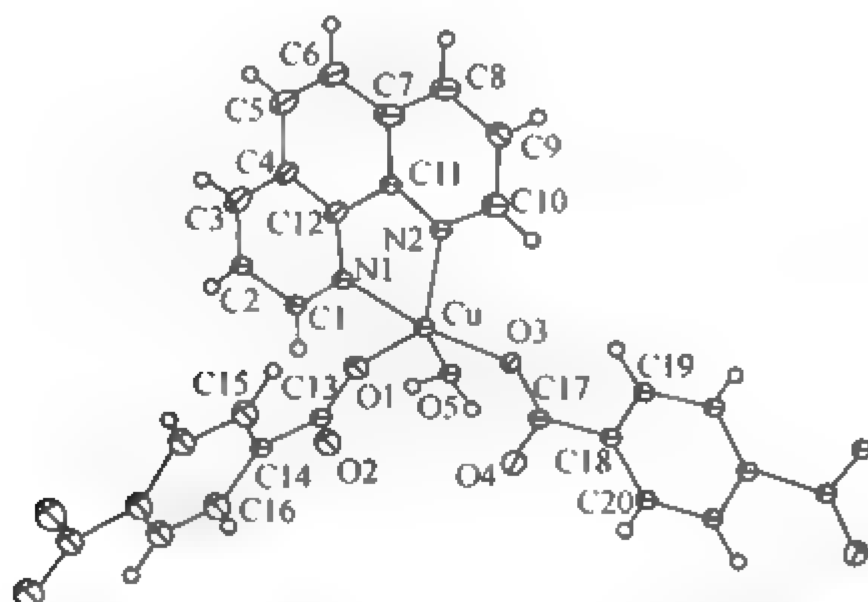


图 10.3　配位聚合物[Cu(1,4-BDC)(Phen)(H_2O)]的结构

1.3　客体分子的形状和大小对配位聚合物结构的影响

溶剂分子对配位聚合物超框架的建造有着巨大的影响。它不仅可作为客体分子填充在化合物孔洞中，避免产生太大的空间，还可作为客体分子诱导形成具有不同结构和功能的配位聚合物，也可以通过与金属离子配位来改变化合物的空间结构。不同的溶剂有不同的溶解能力，以使体系的浓度和反应物配比不同，从而产生不同结构的配位聚合物。混合溶剂常用于调节体系的极性和溶剂-配体的交换速率，影响晶体生长的速度。

北京大学高松小组研究了溶剂分子对配位聚合物空间结构的影响。将 $CoCl_2$ 与叠氮酸钠、*meso*-α,β-二(4-吡啶基)乙二醇（bpg）以摩尔比为 1:2:1 溶解在不

同的溶剂中，在相同的条件下进行反应，形成了三种不同结构的配位聚合物。在$MeOH/H_2O$的混合溶剂中，生成了$Co(N_3)_2(bpg)$的配位聚合物，在这个配位聚合物中，Co^{2+}位于具有平面正方形结构的平面层，与六个N原子形成八面体配位，其中有四个氮原子来自于与Co^{2+}以EE（end-end）桥联方式键合的叠氮酸根离子，在*bc*平面的平面正方形层由配体bpg联结构成配位聚合物的网络结构（图10.4）。

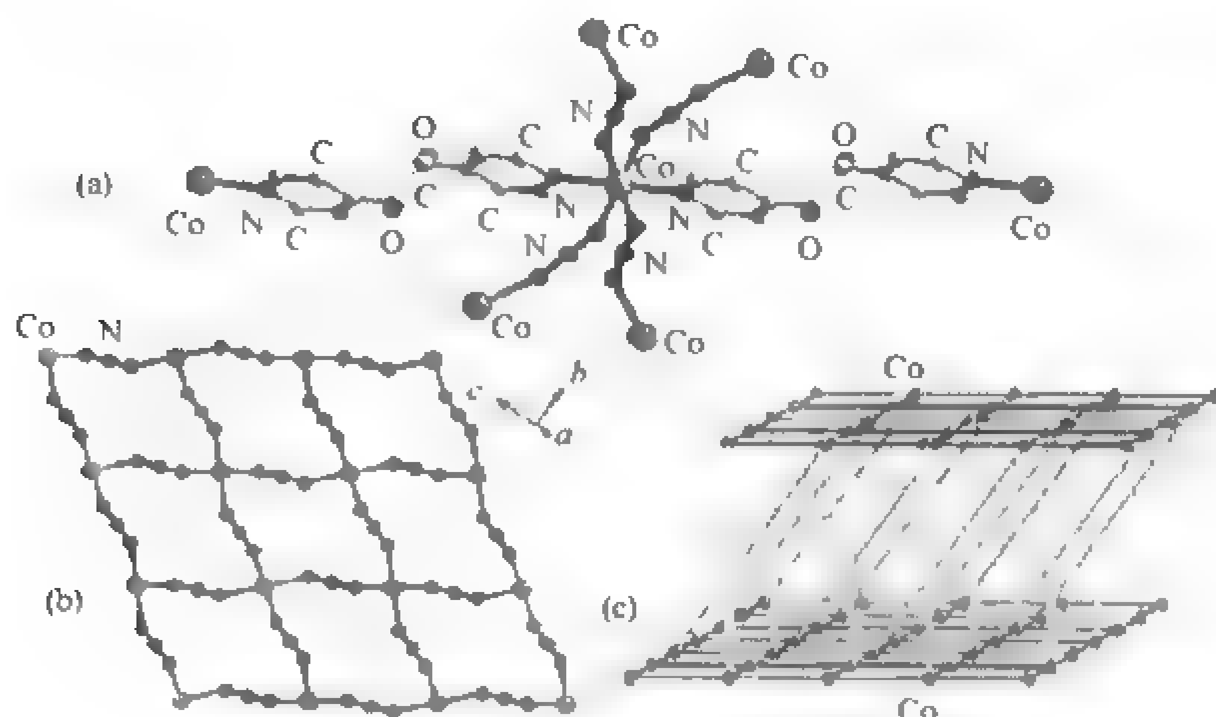


图10.4　配位聚合物Co（N_3）$_2$（bpg）的结构

（a）Co^{2+}离子的配位环境；（b）叠氮酸根离子EE桥联形成的正方形层；（c）bpg桥联构成的网络结构

在$DMSO/H_2O$的混合溶剂中，生成了$Co(N_3)_2(bpg)\cdot DMSO$配位聚合物，在这个配位聚合物中，Co^{2+}位于蜂巢形的平面层中，与六个N原子形成八面体配位，其中有四个氮原子来自于与Co^{2+}以桥联方式键合的叠氮酸根离子。叠氮酸根离子与Co^{2+}离子有两种桥联方式：一种是EE桥联，另一种是EO(end-on)桥联。蜂巢形的平面层由bpg桥联，形成三维网络结构，溶剂分子DMSO则与bpg形成氢键，参与结构的构造（图10.5）。

在DMF/H_2O的混合溶剂中，生成了$Co(N_3)_2(bpg)\cdot(DMF)_{4/3}$配位聚合物，在Kagome平面层中，有两种不同的中心离子Co1和Co2，每个中心离子都与六个N原子配位。Kagome平面层由配位体bpg连接，构成三维网络结构；而DMF则与bpg形成氢键，参与结构的构造（图10.6）。

当配位聚合物网络中有可能存在较大的空穴时，就需要有客体分子填充在空穴中以保持结构的稳定性，此时配位聚合物的结构就会因为客体分子的形状和体积的不同而不同，因此当用相同的配位体与金属盐在不同的溶剂中反应时，有可

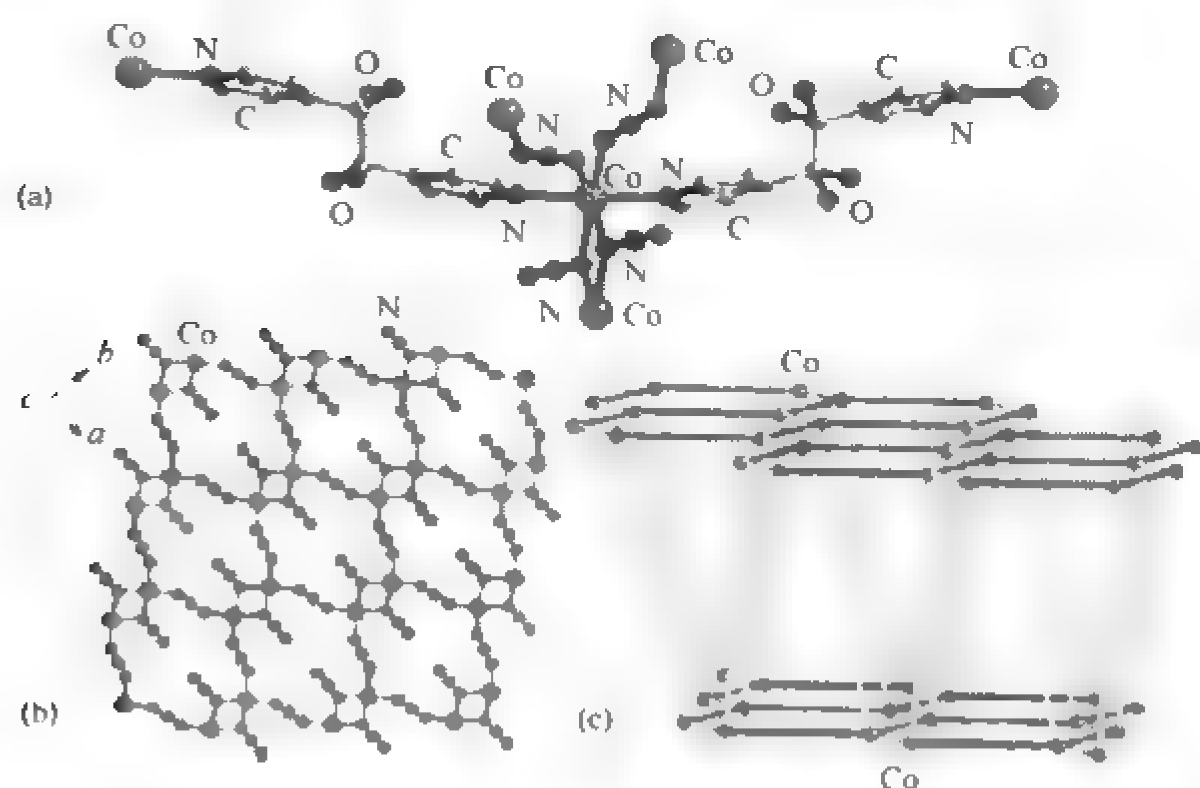


图 10.5　配位聚合物 $Co(N_3)_2(bpg)\cdot DMSO$ 的结构

(a) Co^{2+} 离子的配位环境；(b) 叠氮酸根离子与 Co^{2+} 桥联形成的蜂巢层；(c) bpg 桥联构成的网络结构

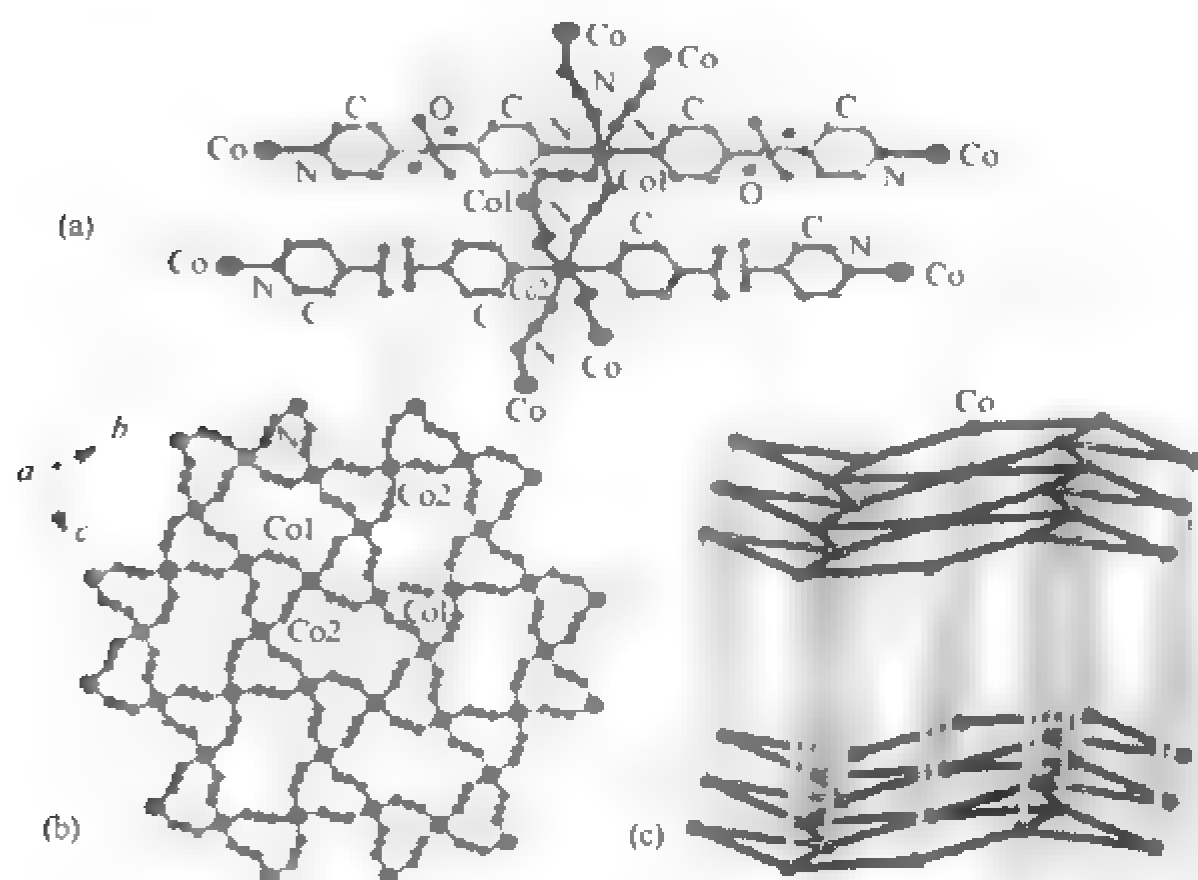


图 10.6　配位聚合物 $Co(N_3)_2(bpg)\cdot(DMF)_{4/3}$ 的结构

(a) Co1 和 Co2 的配位环境；(b) 叠氮酸根离子与 Co^{2+} 桥联形成的 Kagome 平面层；(c) bpg 桥联构成的网络结构

能会形成不同结构的配位聚合物。Fujita 等对此问题做了相应的研究，在不同的客体分子存在的情况下，用 $Cd(NO_3)_2$ 与4,4'（氟代苯甲基）联吡啶配位体反应，得到了三种不同结构的配位聚合物。在叔丁基苯客体分子存在下，得到的是一维双桥联链结构［图10.7(a)］；在 *N*,*N*-二甲基苯胺客体分子存在下，得到的是二维（4,4）网络结构［图10.7（b）］；在苯乙酸酯客体分子存在下，得到的是三维金刚石网络结构［图10.7（c）］

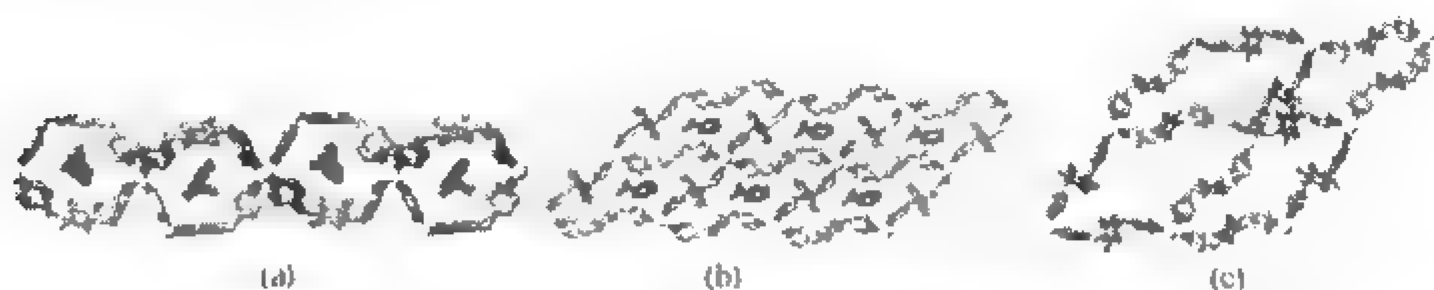


图10.7 4,4'-(氟代苯甲基）联吡啶硝酸镉配位聚合物的结构

客体分子的形状和大小对配位聚合物的结构有较大的影响，尤其是在柔性配位体配位聚合物的组装中，这种影响更加突出和明显

1.4 控制pH实现配位聚合物结构的可逆转变

反应体系的氢离子浓度（即pH）对配位聚合物晶体生长的影响是很显著的，也是相当复杂的。pH的影响主要体现在以下几方面：影响配体的配位模式；影响反应物的溶解度，使溶液中离子平衡发生变化；可以改变杂质的活性，即改变杂质配位或水合状态，使杂质敏化或钝化；可能改变晶面的吸附能力，影响各晶面的相对生长速度，引起晶体生长习性的变化。因此，反应溶液的pH不同，生成的配位聚合物结构可能会不同。

Bu Xian-He 小组通过控制反应系统的pH，使配位聚合物的两种不同结构之间发生可逆的转变。用1 mmol $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 与1 mmol $H_2L \cdot 2HCl$［H_2L = *N*,*N'*-二(3-丙酸基)-1,5-二氮杂环辛烷］在15 cm^3 的 $MeOH/H_2O$ 混合溶剂中反应，用KOH水溶液将反应系统的pH调整到2，过滤除去沉淀，并将滤液在室温下，于真空中缓慢挥发溶剂，得到深蓝色、手性正方形的配位聚合物晶体(1) $\{[Cu(\mu\text{-}HL)(H_2O)_{0.5}]_4(ClO_4)_4\}$；将反应系统的pH调整到6，得到的是浅蓝色、手性、相互贯穿的双链配位聚合物晶体(2) $\{[Cu_3(\mu\text{-}L)_2Cl](ClO_4)_2(H_2O)_2Cl\}_\infty$。

配位聚合物晶体（1）的分子式为 $C_{48}H_{88}Cl_4Cu_4N_8O_{34}$，属于四方晶系，空间点群为 $I4_1/a$，其结构如图10.8所示。配位聚合物晶体（2）的分子式为 $C_{24}H_{44}Cl_4Cu_3N_4O_{18}$，属于斜方晶系，空间点群为 $P2_12_12_1$，其结构如图10.9所示。

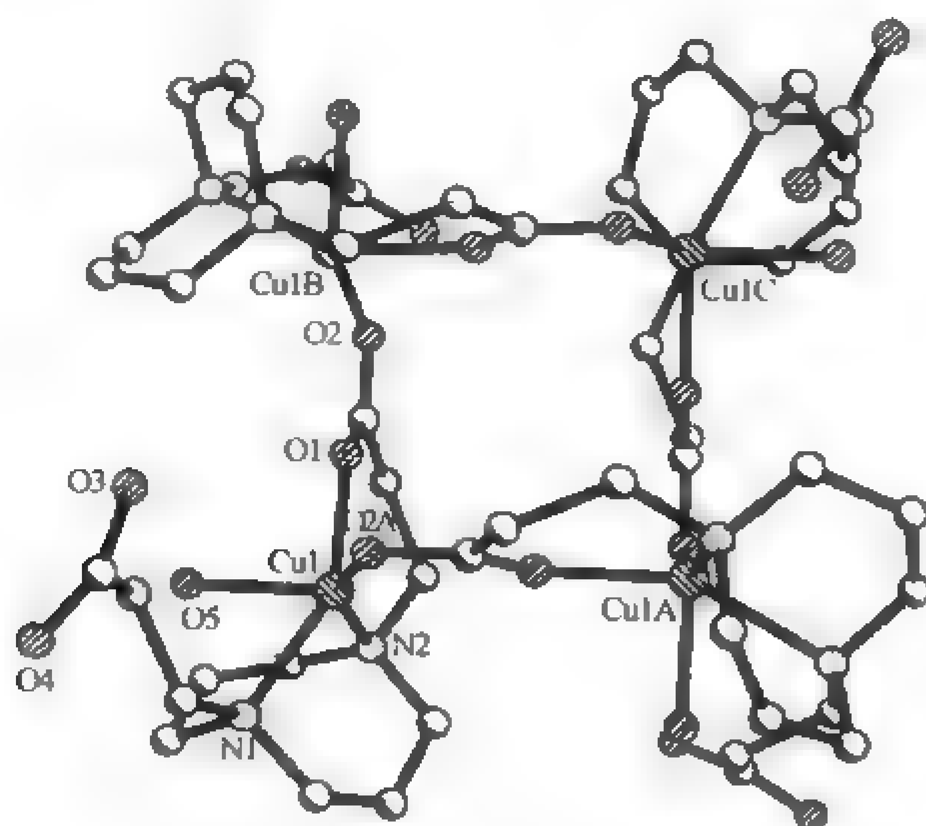


图 10.8 $[Cu(\mu\text{-}HL)(H_2O)_{0.5}]_4^{4+}$ 的结构

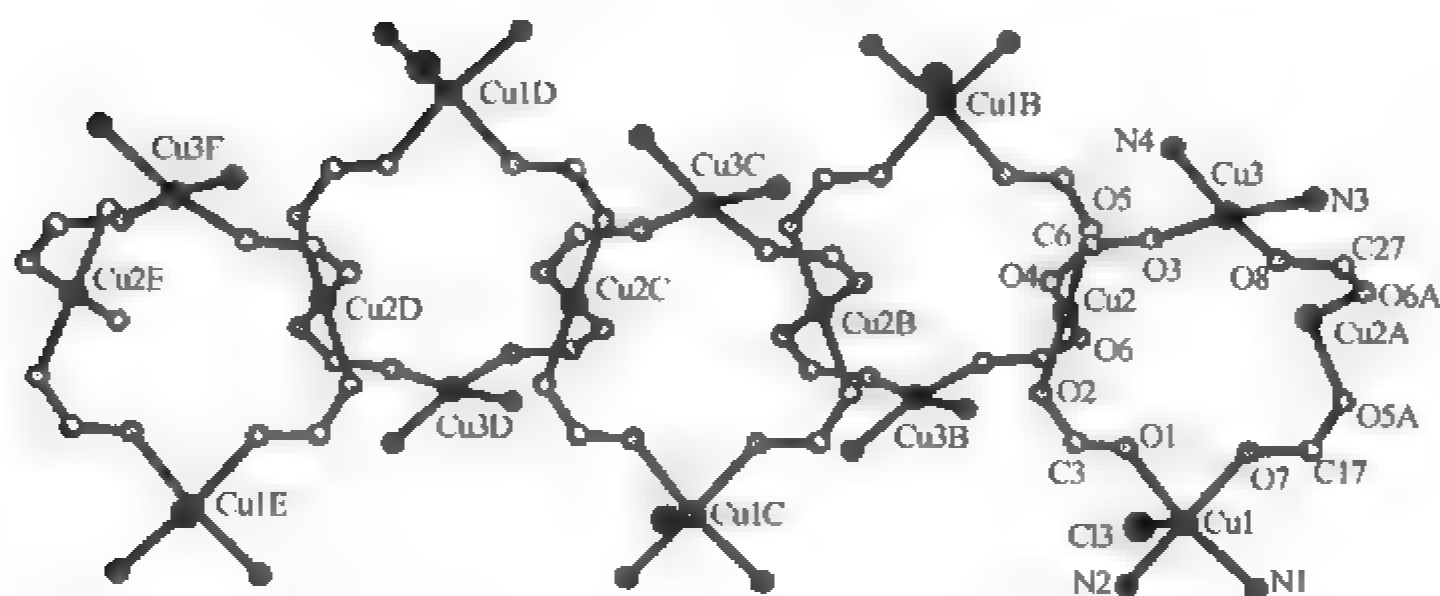


图10.9 $[Cu_3(\mu\text{-}L)_2Cl](ClO_4)_2(H_2O)_2Cl_\infty$ 的结构

阴离子是中性桥联配体和金属离子建造配位聚合物网络结构的重要组成部分，它不仅能起到维持金属－有机配位聚合物电荷平衡的作用，同时也将对其结构产生重要的影响。阴离子通过与金属离子配位而影响配位聚合物的结构。当阴离子与金属离子的配位能力较弱时，往往不参与配位，而是作为平衡离子起着平衡电荷的作用；当阴离子与金属离子的配位能力较强时，它可以与金属离子配位，使得与金属离子配位的配体数发生变化，导致由金属和配体构成的重复单元的大小和对称性都发生变化，从而生成具有不同结构的配位聚合物。

1.5 阴离子的配位能力对配位聚合物结构的影响

Bu Xian-He 小组用 $AgClO_4$ 和 $AgNO_3$ 与柔性配体双（苯基硫醚）甲烷（bpm）反应，生成了两种不同结构的配位聚合物。当用 $AgClO_4$ 与柔性配体双（苯基硫醚）甲烷反应时，自组装得到了具有罕见的手性（空间群 $P4_332$）非互穿(10,3)-网络结构的配位聚合物 [$Ag_2(bpm)_3(ClO_4)_2$]，在这个配位聚合物中，每个 Ag^+ 离子与三个不同配体上的硫原子配位，形成扭曲的 [$Ag_{10}(bpm)_{10}$] 十边形重复单元（图 10.10），沿 4 重轴和 3 重轴方向可分别观察到两种不同类型的通道。然而，在相同条件下，此配体与 $AgNO_3$ 反应则生成一维链状配位聚合物 [$Ag_2(bpm)(NO_3)$]，Ag^+ 离子之间通过两个不同配体上的硫原子相连接，配位能力较强的硝酸根上的一个氧原子则完成了银的第三个配位（图 10.11）。

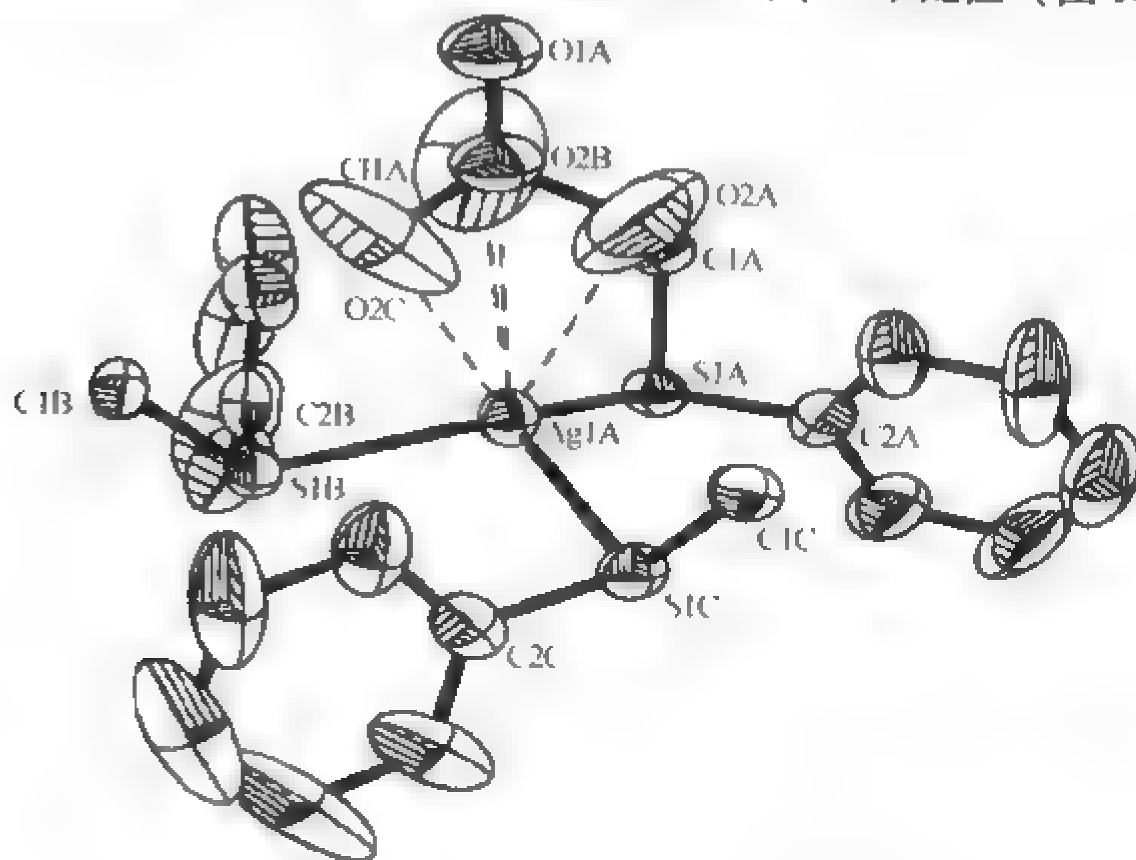


图 10.10 [$Ag_2(bpm)_3(ClO_4)_2$]的结构单元

许多阴离子（如硝酸根、硫酸根、氰根及叠氮酸根等）还能够起到桥联的作用，直接参与配位聚合物结构的构筑。而当阴离子不参与配位时，阴离子往往作为客体分子占据配位聚合物结构中的空穴，对配位聚合物结构起着支撑作用，因此阴离子体积变化会对配位聚合物结构产生影响；在合成有限多核封闭体系（分子三角形、正方形、五角星以及笼状化合物）时，经常使用阴离子作为模板。

法国学者 Lehn 等发现了在乙二醇溶液中，氯化亚铁和三连接的二吡啶配体[图 10.12（1）]，形成五金属的环状螺旋配位聚合物［图 10.12（2）］，一个氯

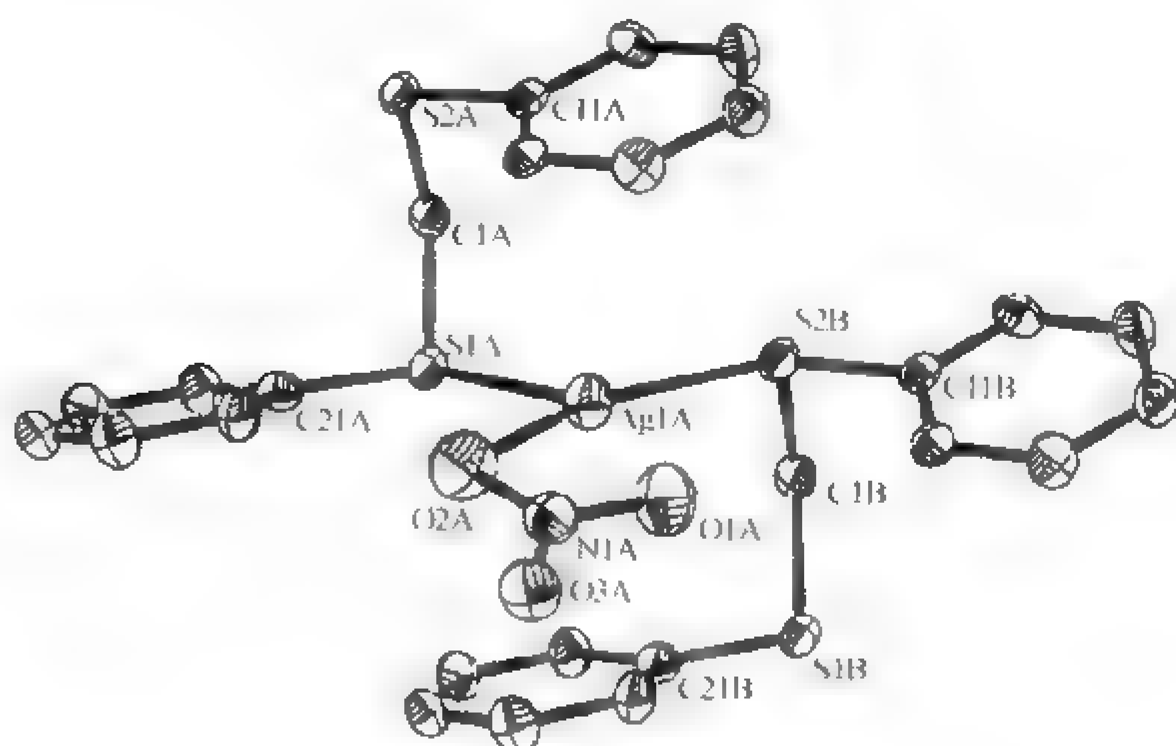


图 10.11　$[Ag_2(bpm)(NO_3)]$的结构单元

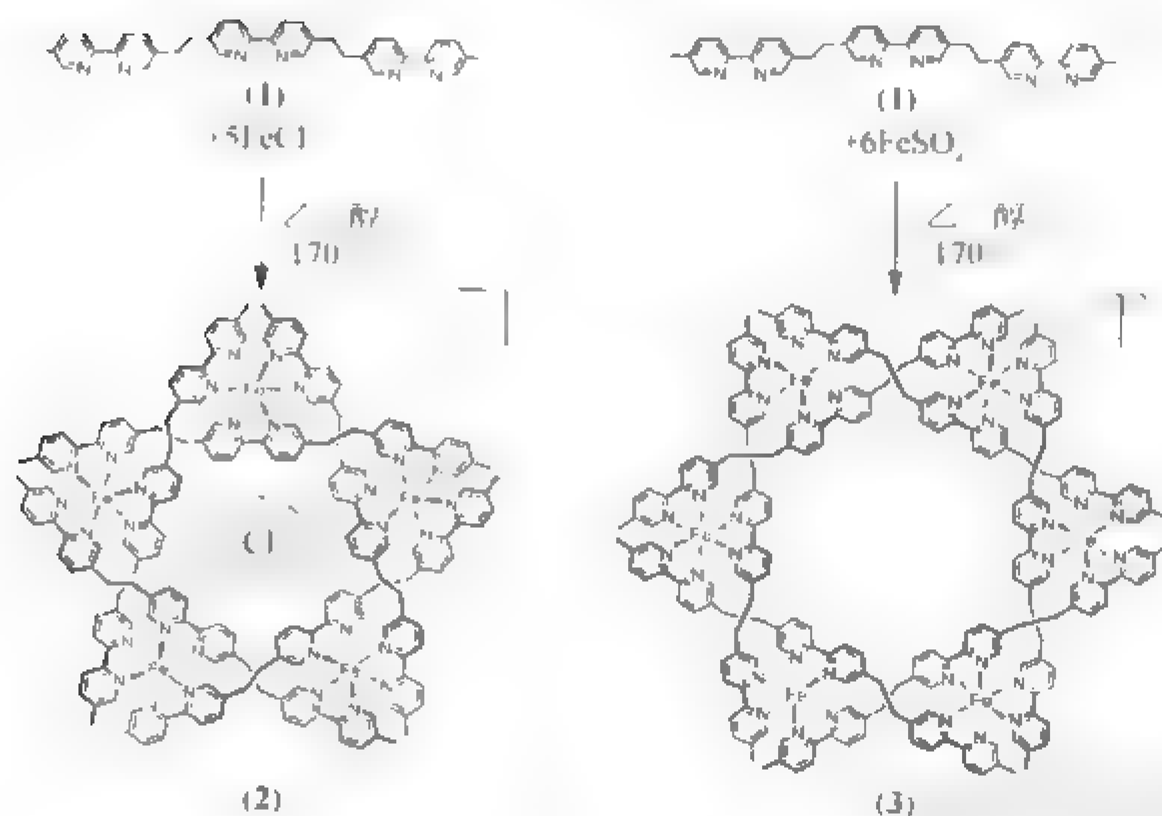


图 10.12　(2)、(3) 的合成及结构

离子被固定在螺旋的中心，并且不能同六氟磷酸根和三氟甲磺酸根等阴离子发生离子交换。有趣的是，当使用硫酸亚铁代替氯化亚铁时，却得到了一个六核的配位聚合物［图 10.12（3）］，表明氯离子对配位聚合物的形成有着重要的影响，可以作为其形成的模板。

2. 扩 散 法

常规溶液法通常是采用溶剂缓慢挥发和系统温度缓慢降低的方法，使溶液成为过饱和溶液而长出晶体。除此之外还可以利用扩散法，使溶液成为过饱和溶液而长出晶体。扩散法包括液层扩散法、气相扩散法和凝胶扩散法等。

2.1 液层扩散法

液层扩散法常用于培养配位聚合物单晶，在常温常压下进行。基本方法：①将反应物分别溶解于两种不同的溶剂，得到两种反应液 A 和 B，相对密度有一定差异，但能够相互溶解。②将密度相对较小的 A 溶液小心地加到 B 溶液中，A 和 B 溶液之间形成清晰的界面，化学反应将在这两种溶液的接触面开始，形成配位聚合，通常溶液慢慢扩散进另一种溶液时，会在界面附近产生好的晶体。③在管径不大的试管中进行［图 10.13（a）］，通过对溶液高度的控制，可以有效调节溶液量、反应物的比例和扩散速率。④溶剂的使用十分重要，溶剂组合有甲醇/水、甲醇/DMF、DMF/水等。⑤若在两层溶液的界面生成的不是配位聚合物晶体，而是沉淀，则可以在反应液 A 与 B 间加入缓冲溶液 C 进行扩散反应［图 10.13（b）］。⑥缓冲溶液还可以含有模板剂等辅助分子。

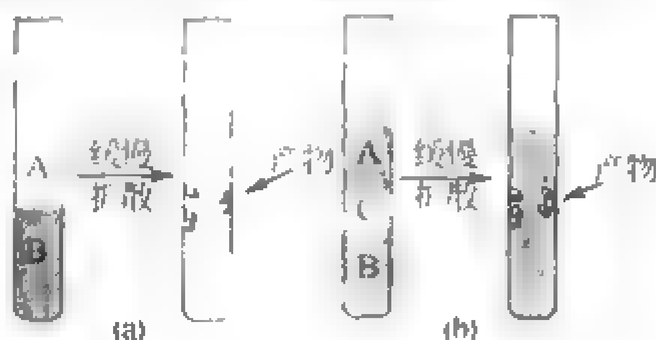


图 10.13 扩散法合成配位聚合物

Zhu Long-Guan 等利用液层扩散法，用相同的反应物在不同的反应溶剂中，合成得到了三种不同结构的配位聚合物。合成方法如下：

配位聚合物（1）合成：将 1.5 cm^3 的 0.05 $mol \cdot dm^{-3}$ 4,4′-联吡啶（bipy）的 DMF 和水的混合溶液，加入到直径为 0.8 cm 的试管中，作为底层反应液，在底层反应液的上部，缓慢加入 1.5 cm^3 的甲醇溶液，这种甲醇溶液中含有 0.05 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 $Cu(CHCOO)_2 \cdot 2H_2O$ 和 0.2 $mol \cdot dm^{-3}$ 的水杨酸（Hsal），室温下放置几天后，得到天蓝色的｛*trans*-$[Cu(Hsal)_2(4,4'\text{-bipy})]$(DMF)｝$_n$ 配位聚合物晶体（图 10.14）。

配位聚合物（2）的合成：2.5 cm^3 0.025 $mol \cdot dm^{-3}$ 4,4′-联吡啶的水溶液是

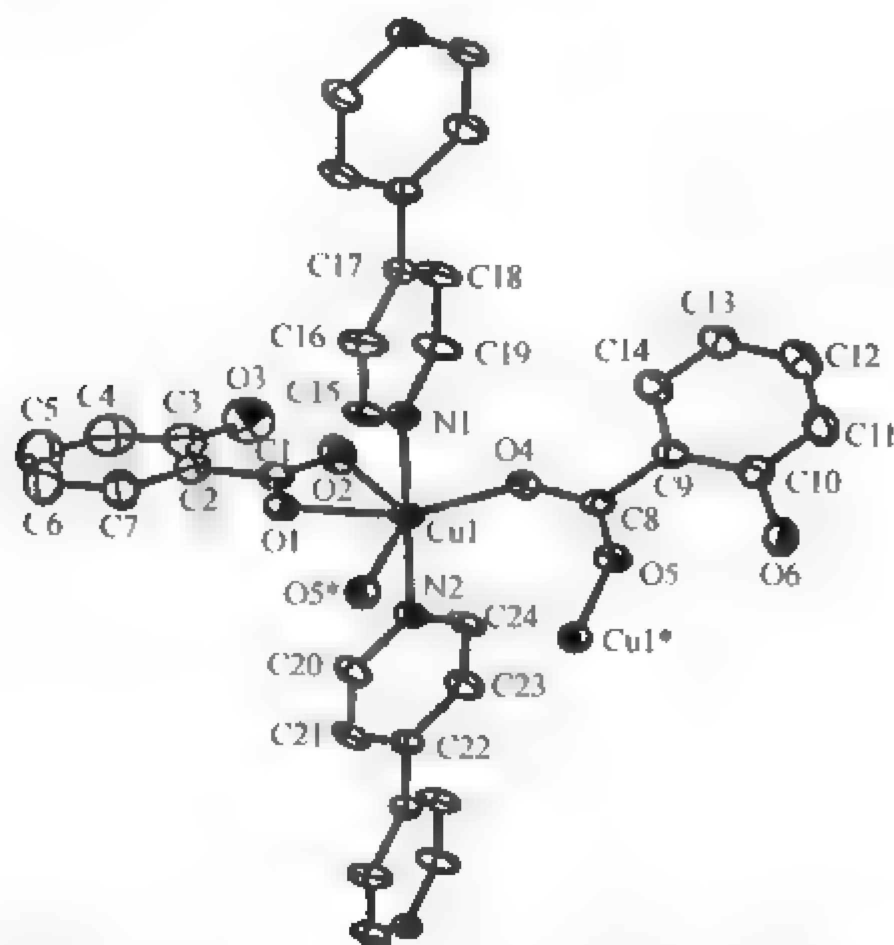


图 10.14　{*trans*-[Cu(Hsal)$_2$(4,4'-bipy)](DMF)}$_n$ 的结构单元

底层反应液，中间缓冲层是 1.0 cm^3 1:1 的水与甲醇的混合溶剂，上层溶液是 1.5 cm^3 含有 0.05 mol · dm^{-3} 的 Cu（CHCOO)$_2$ · 2H_2O 和 0.2 mol · dm^{-3} 的水杨酸的甲醇溶液，在室温下放置几天后，得到深蓝色的 {*cis*-[Cu(Hsal)$_2$(4,4'-bipy)](2H_2O)}$_n$ 配位聚合物晶体（图 10.15）。

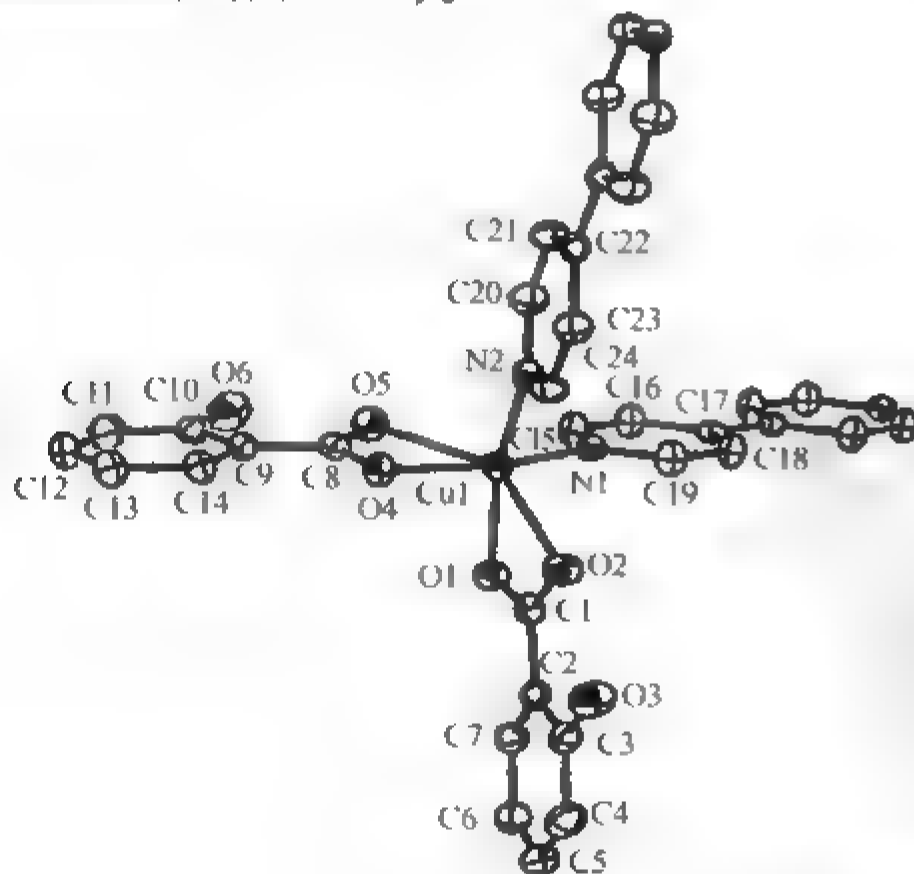


图 10.15　{*cis*-[Cu(Hsal)$_2$(4,4'-bipy)](2H_2O)}$_n$ 的结构单元

配位聚合物（3）的合成：与合成配位聚合物（2）的溶液浓度、溶剂一样，唯一不同的是没有中间缓冲层，得到绿色的 $[Cu_2(Hsal)_4(4,4'\text{-bipy})]_n$ 配位聚合物晶体（图 10.16）。

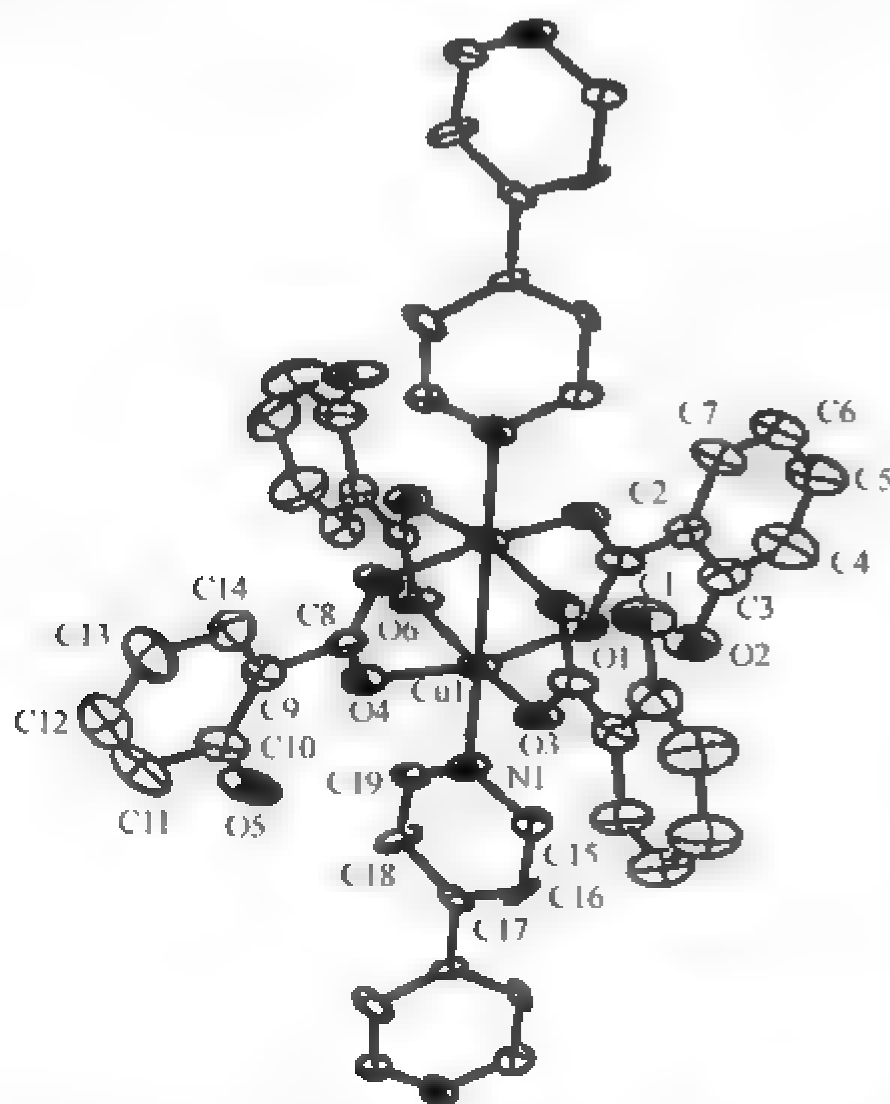


图 10.16　$[Cu_2(Hsal)_4(4,4'\text{-bipy})]_n$ 的结构单元

液层扩散还可以用 H 试管来实现。H 试管是一种形似英文字母 H 的试管，左右两边的竖管通过一个带有砂芯的横管连接在一起，如图 10.17 所示。其操作方法是反应液 A 和 B 分别置于 H 试管左右两边，加完反应液后封闭管口，静置，H 试管两边的反应液通过砂芯相互扩散，发生反应，得到配位聚合物。溶液扩散的速率可以通过砂芯的粗细来调节，应该注意的是 H 试管左右两边的竖管中反应液的液面高度必须一致，且高于横管。

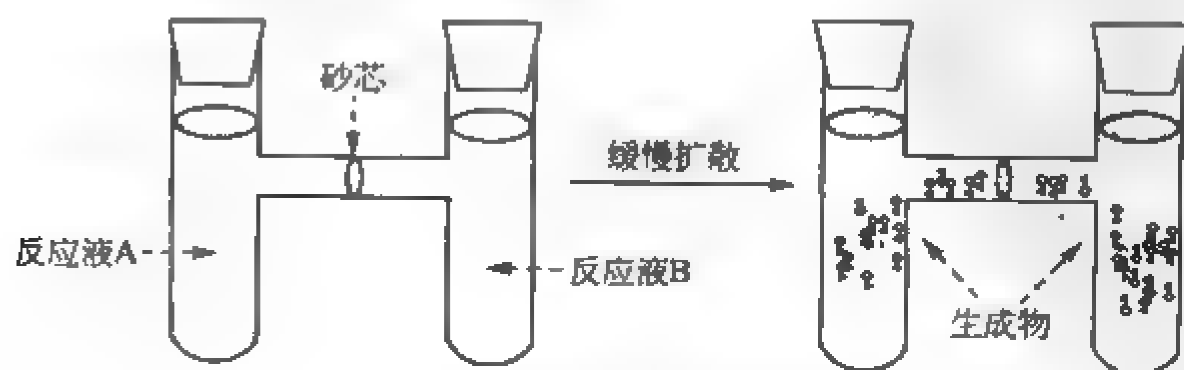


图 10.17　H 试管实现液层扩散示意图

袁爱华等通过 H 试管扩散反应，可以得到一个新型氰基桥联配位聚合物 {[Fe(salen)]$_2$[Ni(CN)$_4$]}$_n$（H_2salen 为 *N*, *N'*-二水杨醛缩乙二胺席夫碱）。该配位聚合物的合成方法是取 0.1 mmol [Fe(salen)NO_3] 溶于10 cm^3甲醇溶液，加入到 H 试管某一竖管中；另取 0.1 mmol K_2[Ni(CN)$_4$]·H_2O 溶于 10 cm^3 水中，得到橘黄色溶液，并加入到 H 试管另一竖管中，两者在 H 试管中通过缓慢扩散反应，三周后析出黑色柱状晶体。配位聚合物属四方晶系，空间群 *P*4/*ncc*，晶胞参数为 $a=b=1.4216(2)$ nm，$c=1.7471(5)$ nm，$V=315308(12)$ nm^3，$Z=4$。该配合物通过 Ni—CN—Fe (salen) —NC—Ni 链连接形成二维枕形网格结构，其中键长 Ni—C 0.1876(3) nm，Fe—N 0.2170(3) nm，键角 Fe—N—C 164.9(3)°，Ni—C—N 178.9(4)°；金属中心 Ni（Ⅱ）和 Fe（Ⅲ）分别具有正方形和畸变八面体配位构型（图 10.18）。

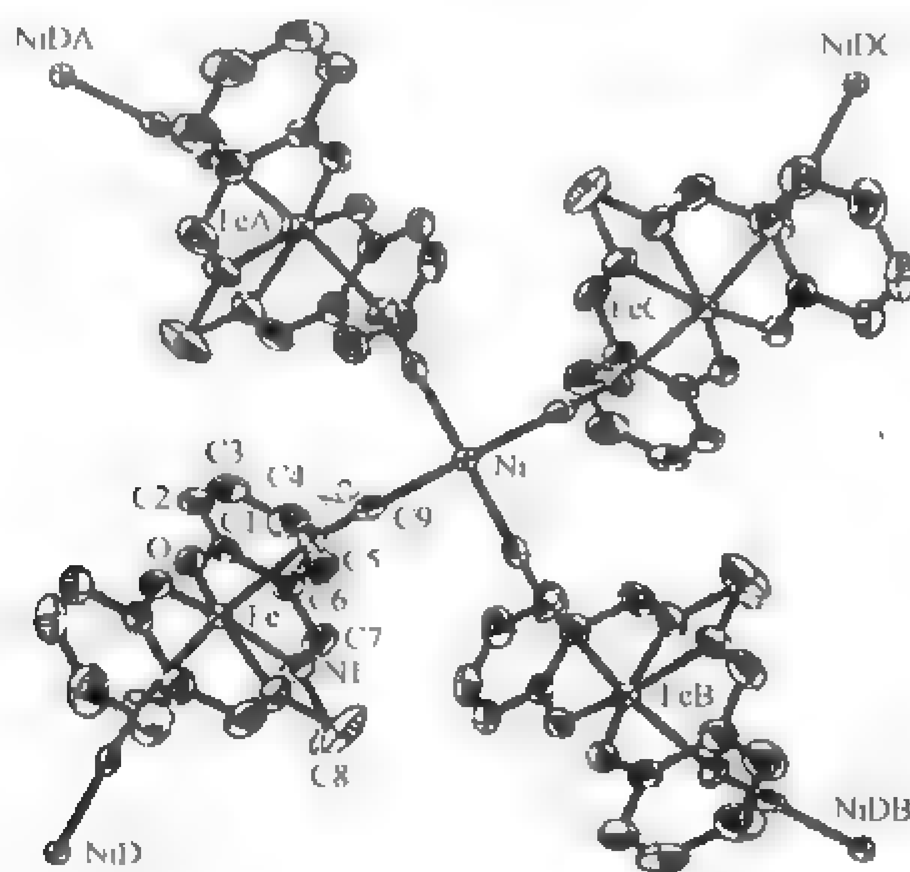


图 10.18 配位聚合物 {[Fe(salen)]$_2$[Ni(CN)$_4$]} 的晶体结构

2.2 气相扩散法

气相扩散法的操作也很简单。选择两种对目标配位聚合物溶解度不同的溶剂 A 和 B，且 A 和 B 有一定的互溶性。把金属盐和有机配体或者配位聚合物溶解在盛于小容器、溶解度大的溶剂 A 中，将溶解度小的溶剂 B（也称为反溶剂）放在较大的容器中。将大容器密封，于一定的温度下静置，溶剂 B 的蒸气就会扩散到小容器，可以将小容器中的溶剂变为 A 和 B 混合溶剂，从而降低配

位聚合物的溶解度，追使它不断结晶出来。气相扩散法的实验装置示意图见图10.19。对于中性的配体，常用乙醚作为扩散相；对于含有羧酸的配体，通常用三乙胺作为扩散相来脱去酸的质子。该法适用于配位聚合物在母体溶剂中溶解度较大的体系。

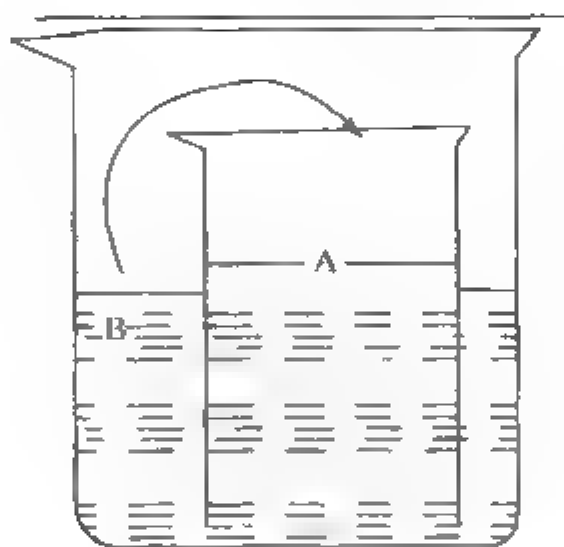


图 10.19　气相扩散法实验装置示意图

史苏华等采用简单的气相扩散法，合成了一个具有一维链状结构的配位聚合物 $[Zn(Py)_2L]_n$（Py = 吡啶，L = 1,1'-顺式二茂铁二羧酸）。合成方法：在 25 cm^3 小烧杯中，将 1 mmol $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶于 10 cm^3 DMF 和 5 cm^3 乙醇的混合溶液中，再加入 2 mmol 1,1'-顺式二茂铁二羧酸，搅拌 2h；在 100 cm^3 大烧杯中，加入 4 cm^3 DMF 和 2 cm^3 吡啶，混匀。将小烧杯置于大烧杯中，再用 Parafilm® 薄膜将大烧杯密封，于 65℃ 下利用溶剂扩散法使反应缓慢进行，放置晶化，在小烧杯底部析出大量棕色晶体，待晶体生长到适当大小时，自然冷却到室温，用蒸馏水洗涤后自然干燥。得到 $[Zn(Py)_2L]_n$ 配位聚合物晶体（图10.20）。

该晶体属单斜晶系，空间群为 $C2/c$，配位聚合物 $[Zn(Py)_2L]_n$ 的基本结构基元包括一个 Zn（Ⅱ）离子，两个吡啶分子和一个二茂铁二羧酸分子，Zn 原子以五配位 $[ZnO_3N_2]$ 略有畸变的三角双锥的形式存在，其中在三角形平面上的三个氧原子分别由三个二茂铁二羧酸配体的羧基提供，Zn—O 键长分别为0.202 8(4) nm，0.203 3(4) nm 和 0.203 8 (4) nm，来自两个协同配体吡啶环上的 N 原子与 Zn 配位，占据三角双锥的轴向两个配位位置，Zn—N 键长分别为 0.213 7(5) nm 和 0.218 0(5) nm。

2.3　凝胶扩散法

凝胶扩散法也是比较常用的结晶方法，特别是用于反应物 L 和 M 快速反应，并生成难溶产物的情况。可以用普通试管或 U 形管作为凝胶扩散法制备的容器。

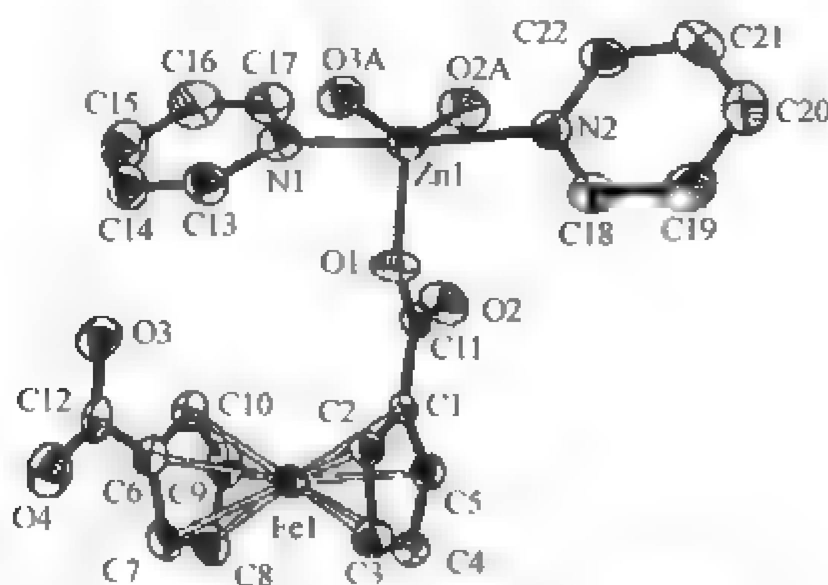


图 10.20 $[Zn(Py)_2L]_n$ 配位聚合物的结构单元

普通试管作为容器是将可溶性反应物 M（或 L）与凝胶混合，待胶化后，将 L（或 M）的溶液小心倒在凝胶上面。随着扩散的进行，M 和 L 在界面和凝胶中结晶。

此方法是以凝胶作为扩散和支持的介质，使一些在溶液中进行的化学反应通过凝胶扩散得以缓慢进行，溶解度较小的反应产物便在凝胶中逐渐形成晶体。胶状结构提供了离子扩散的理想介质，并且可以用来使离子彼此隔离，直至发生所需要的反应。

凝胶的主要作用在于抑制涡流和控制成核的数量，因此合适凝胶的配制是这种方法生长晶体的关键。可以用于单晶生长的凝胶有多种，常用的有硅酸钠胶、四甲氧基硅胶、明胶和琼脂等。此方法的突出优点在于可以用十分简便的方法，在室温下生长出一些难溶或对热敏感的晶体。以柔软的凝胶作为反应介质，使得晶体生长的应力较小，且由于凝胶中不发生对流，晶体的生长环境相对比较稳定，可使所得晶体具有较好的完整性。

Wang 等用凝胶扩散法合成得到了 $\{Eu_2(p\text{-}BDC)_3(phen)_2(H_2O)_2\}_n$ 配位聚合物晶体，将 0.5 mmol $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶解在甲醇和水的混合溶剂（体积比为 1∶1）中；将 1 mmol p-BDC（对苯二甲酸），2 mmol KOH 和 0.5 mmol 邻二氮菲溶解在甲醇和水的混合溶剂（体积比为 1∶1）中，构成另一种反应液，将这两种反应液分别加入装有琼脂的 U 形管的两边，使化学反应通过凝胶扩散得以缓慢进行，在室温下放置数月后，在琼脂中生长出淡黄色的 $\{Eu_2(p\text{-}BDC)_3(phen)_2(H_2O)_2\}_n$ 配位聚合物针状晶体（图 10.21）。该晶体属三斜晶系，空间群为 $P\bar{1}$。

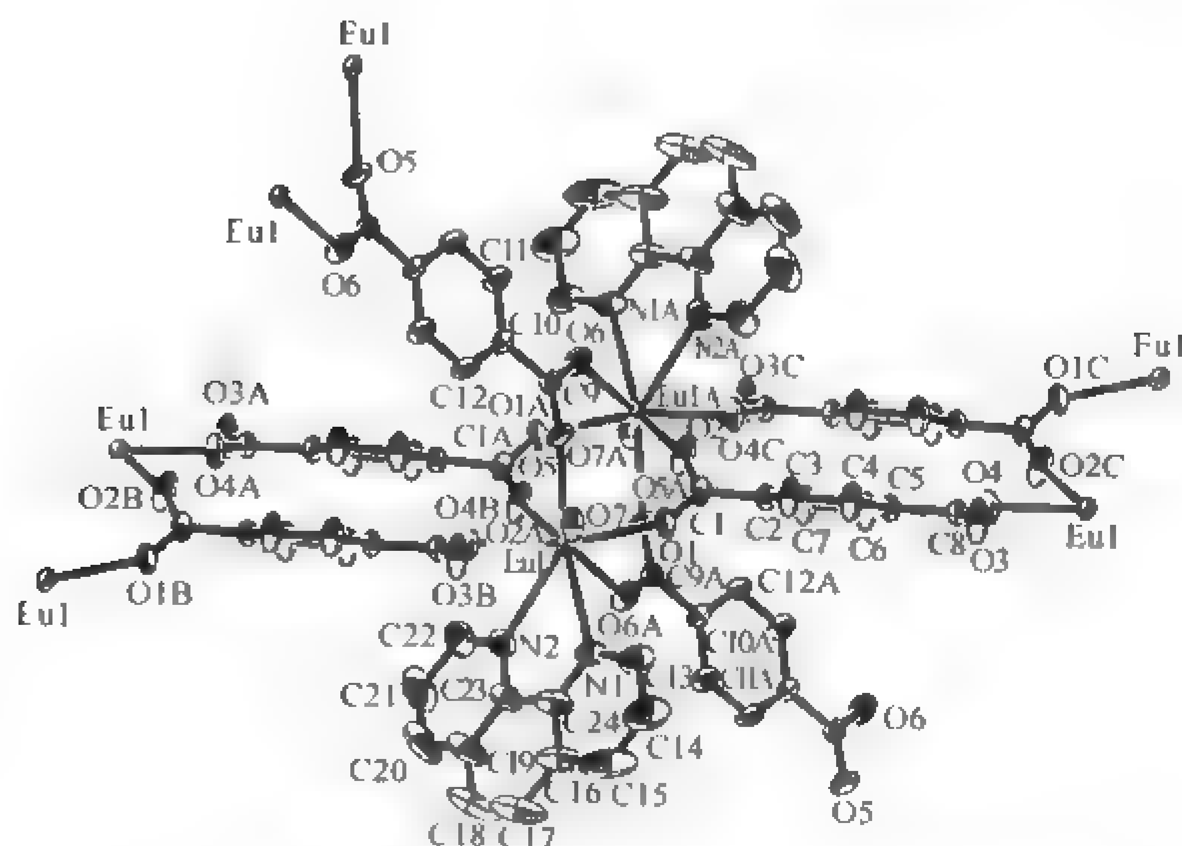


图 10.21 $\{Eu_2(p\text{-}BDC)_3(phen)_2(H_2O)_2\}_n$ 的结构单元

3. 水热及溶剂热法

水热及溶剂热法也是近年来最为常用的配位聚合物晶体的制备方法，利用该方法，常可得到一些溶解度较小、利用常规溶液反应很难生长的配位聚合物晶体。水热法合成原来是指在特制的密闭反应容器中，以水作为反应介质，通过对反应容器进行加热，创造一个高温（100～1000 ℃）、高压（1～100 MPa）的反应环境，利用溶液中物质化学反应而进行的合成。现在，人们开始将水热反应应用到一般配位聚合物的合成中，使它的内涵和适用范围扩大。首先，反应温度不再局限于高温，稍高于水的沸点（100 ℃）的反应也有报道。其次，反应介质不再局限于水，可以全部或部分使用有机溶剂，称为溶剂热反应。溶剂热反应常用的溶剂有胺类（如己二胺、二甲基甲酰胺、乙醇胺等）、醇类（甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙二醇、甘油等）、乙腈和吡啶等。有机溶剂由于带有不同的官能团，种类繁多，具有不同的极性，不同的介电常数和不同的沸点、黏度等，性质差异很大，可大大增加合成路线和合成产物结构的多样性。水热反应和溶剂热反应的操作过程和反应原理实际上是一样的，只是所用的溶剂不同。反应器可以根据反应温度、压力和反应液的量来确定，常用的反应釜和由不锈钢外套和聚四氟乙烯内衬组成（图 10.22）。

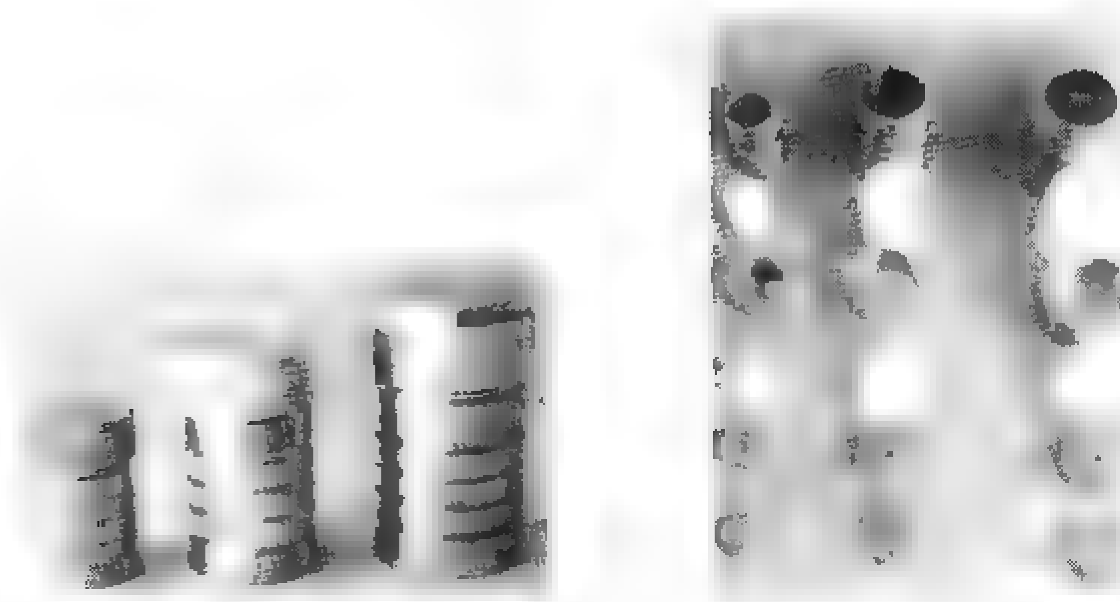


图 10.22　水热反应釜

配位聚合物晶体通常在 120 ~ 260 ℃之间使用高压釜制备。由于釜内温差的存在，产生强烈对流，使底部饱和溶液在上部形成过饱和溶液，在釜壁四周形成晶体。釜内过饱和溶液分布取决于釜内对流强烈程度，不断循环，晶体就在釜内不断生长。当反应结束后，缓慢降温，就可得到晶体。水热与溶剂热反应有如下特点：

(1) 由于不需要在常温常压下将反应物溶于溶剂，因此溶液法无法使用的情形在水热条件下仍可以反应，扩大了配位聚合物合成体系的选择，对于更广泛地寻求新颖配位聚合物具有重要意义。

(2) 由于在水热与溶剂热条件下中间态、介稳态以及特殊物相易于生成，因此能合成与开发一系列特殊介稳结构、特殊凝聚态的新合成物种。

(3) 水热与溶剂热的低温、等压的溶液条件，有利于生长极少缺陷、取向好、完美的晶体。

(4) 由于易于调节水热与溶剂热条件下的环境气氛，因而有利于低价态、中间价态与特殊价态化合物的生成，并能均匀地进行掺杂。

1999 年，Williams 等合成了由均苯三甲酸（trimesic acid，TMA）和铜离子配位构成的三维骨架多孔化合物 $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$。具体的合成方法：将 1.8 mmol 的 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 和 1.0 mmol 的均苯三甲酸溶解在 12 cm^3 的水和乙醇的 1∶1 混合溶剂中，搅拌均匀后，加入到 23 cm^3 内衬聚四氟乙烯的水热反应釜，在 180 ℃下反应 12 h，得到了青绿色的配位聚合物晶体（图 10.23）。该配位聚合物晶体含有 $[Cu_2(O_2CR)_4]$ 结构单元，这些结构单元纵横交织构成具有孔径为 1 nm 左右的三维孔道体系。合成的配位聚合物孔道中含有客体溶剂水分子，但这些水分子可以加热除去，也可以被其他的客体分子（如吡啶等）置换。这种多孔配位聚合物可以稳定到 240 ℃左右。

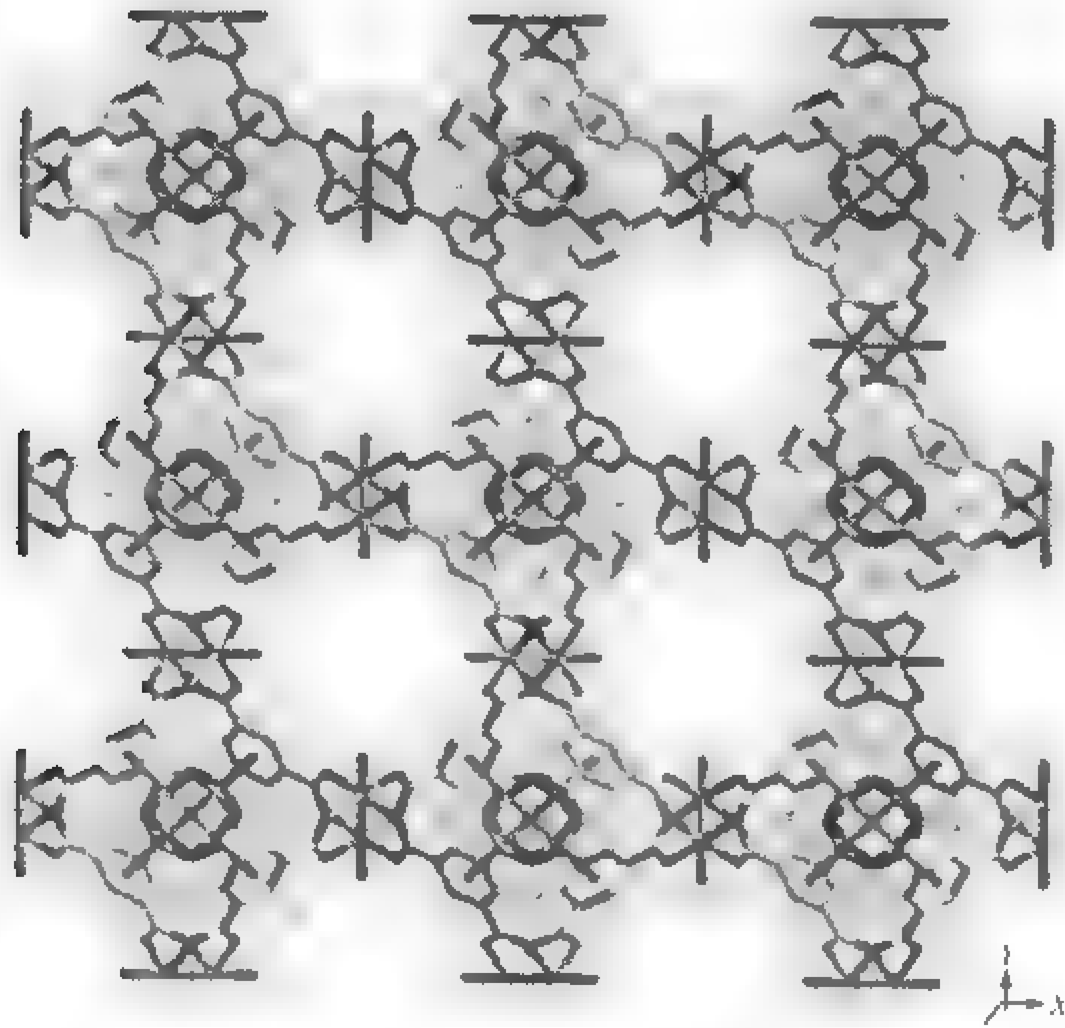


图 10.23　沿 [100] 方向 $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$ 的结构图

由于配位聚合物的结构复杂性和影响结构的因素比较多，难以概括出普适性的反应条件与反应环境对配位聚合物结构的调控作用规律。但是，反应的温度、pH、溶剂、反离子、金属离子以及模板与添加剂等反应条件会对配位聚合物产物结构产生影响。

Anthony K. Cheetham 研究小组研究了反应温度对丁二酸与 Co^{II} 离子的组装系统的影响，他们以 *n*（氢氧化钴）：*n*（丁二酸）：*n*（水）≈1∶1∶28 作为起始反应物，在其他反应条件基本一致的条件下，选取了 60 ℃、100 ℃、150 ℃、190 ℃、250 ℃等反应温度，除了在 60℃时采用传统溶液反应外，其他温度下都是采用水热反应进行合成，20 h 后得到了相应的配位聚合物晶体（图 10.24）。反应结果清楚地说明了不同温度下反应的趋势。当反应温度为 60 ~ 100℃时，产物是以单核水合钴为结构基元的一维配位聚合物，其中羧酸根为单齿配位模式。当反应温度升高到超过 100 ℃时，每个钴离子配位水分子数目减少，由羧基桥连共边钴配位多面体增加，并出现羟基配位基团。但羟基数目并没有呈线性增加的趋势。在组装配位聚合物时，通常随着反应温度的升高，相对于金属离子的数量，产物中配体和水分子数量趋向减少，高温反应有利于产生氢氧根桥，甚至二价氧桥。

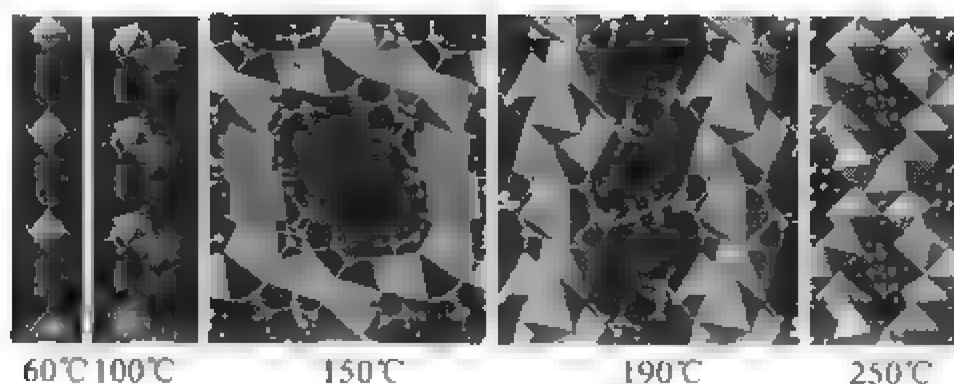


图 10.24　丁二酸与 Co（Ⅱ）在不同反应温度下反应产物的结构

当反应系统中加入不同的金属氢氧化物时，也会对配位聚合物的结构产生影响，Xu Qiang 等研究了这一现象。他们是在相同的水热条件下，用 Ni（NO_3^-)$_2$ 和 4，5-咪唑二羧酸（H_3L）在水与甲醇的混合溶液中反应，当反应系统中加入的金属氢氧化物是 LiOH 时，得到 [$Li_{11}Ni_8L_{12}(H_2O)_{12}$] $Li_9(H_2O)_{20}$配位聚合物；当反应系统中加入的金属氢氧化物是 NaOH 时，得到 [$Na_{20}(Ni_8L_{12})(H_2O)_{28}$]（$H_2O$)$_3$（$CH_3OH$)$_3$ 配位聚合物（图 10.25）。

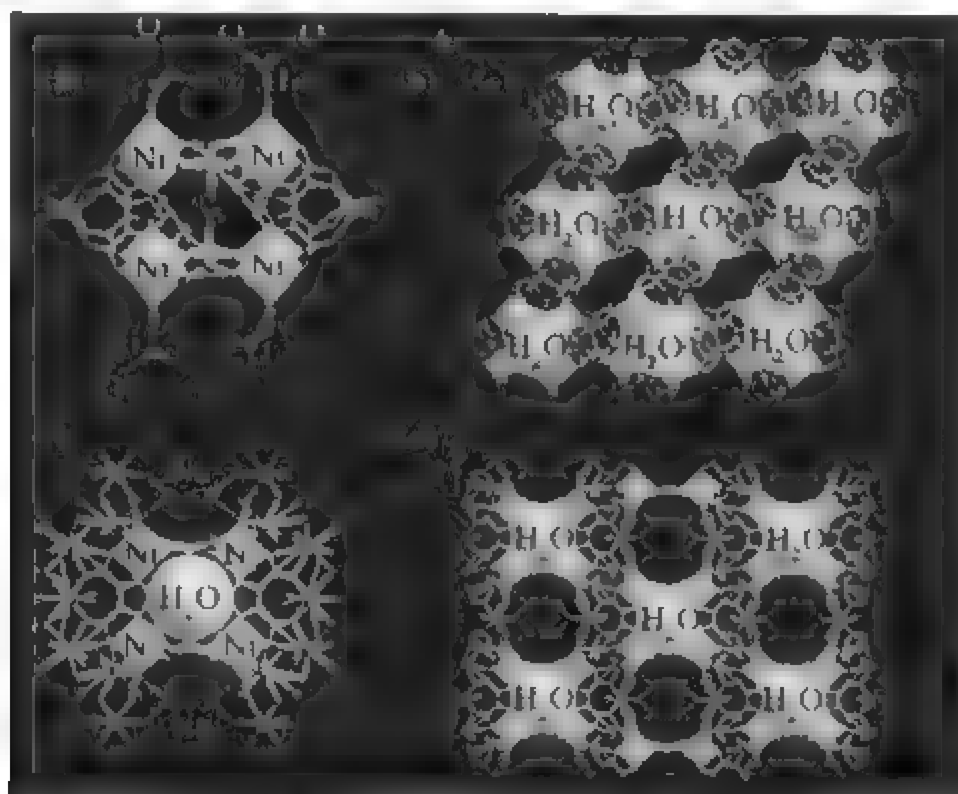


图 10.25　[$Li_{11}Ni_8L_{12}(H_2O)_{12}$] $Li_9(H_2O)_{20}$(b) 与 [$Na_{20}(Ni_8L_{12})(H_2O)_{28}$] ($H_2O$)$_3$($CH_3OH$)$_3$ (d) 的结构

(a)、(c) 分别为 (b)、(d) 的局部放大图

在水热或溶剂热条件下，由于相对较高的温度和压力有利于有机配体发生通常条件下无法或难以进行的反应，所以还能得到一些其他条件下不能得到的独特结构。有时还可以观察到原位配体反应，也就是所加入的配体发生了有机反应，生成了新的配体。

Lin Wen-Bin 等用 $Zn(ClO_4)_2$ 与 4-氰基吡啶反应制备得到了 [Zn(ina)$_2$]

(ina = 异烟酸)。具体做法：将0.186 g $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 和0.104 g 4-氰基吡啶溶于乙醇和水（体积比为4:1）混合溶剂中，配成反应溶液，将这种反应液加入厚壁硬质玻璃管，将盛有反应液的厚壁硬质玻璃管部分浸入液氮中冷却，边抽真空边用高温火焰封住玻璃管开口，放入130 ℃的烘箱中，48 h后得到无色棱状晶体。该配位聚合物中的配位体异烟酸（4-吡啶甲酸）是4-氰基吡啶经过原位水解得到的，配位聚合物晶体结构中，每个Zn离子均与来自四个ina配体的两个单齿配位羧酸根和两个吡啶基团配位，形成钻石网络结构（图10.26），由于单重钻石网络结构具有很大的空洞，该钻石网络实际上是三重互穿的。

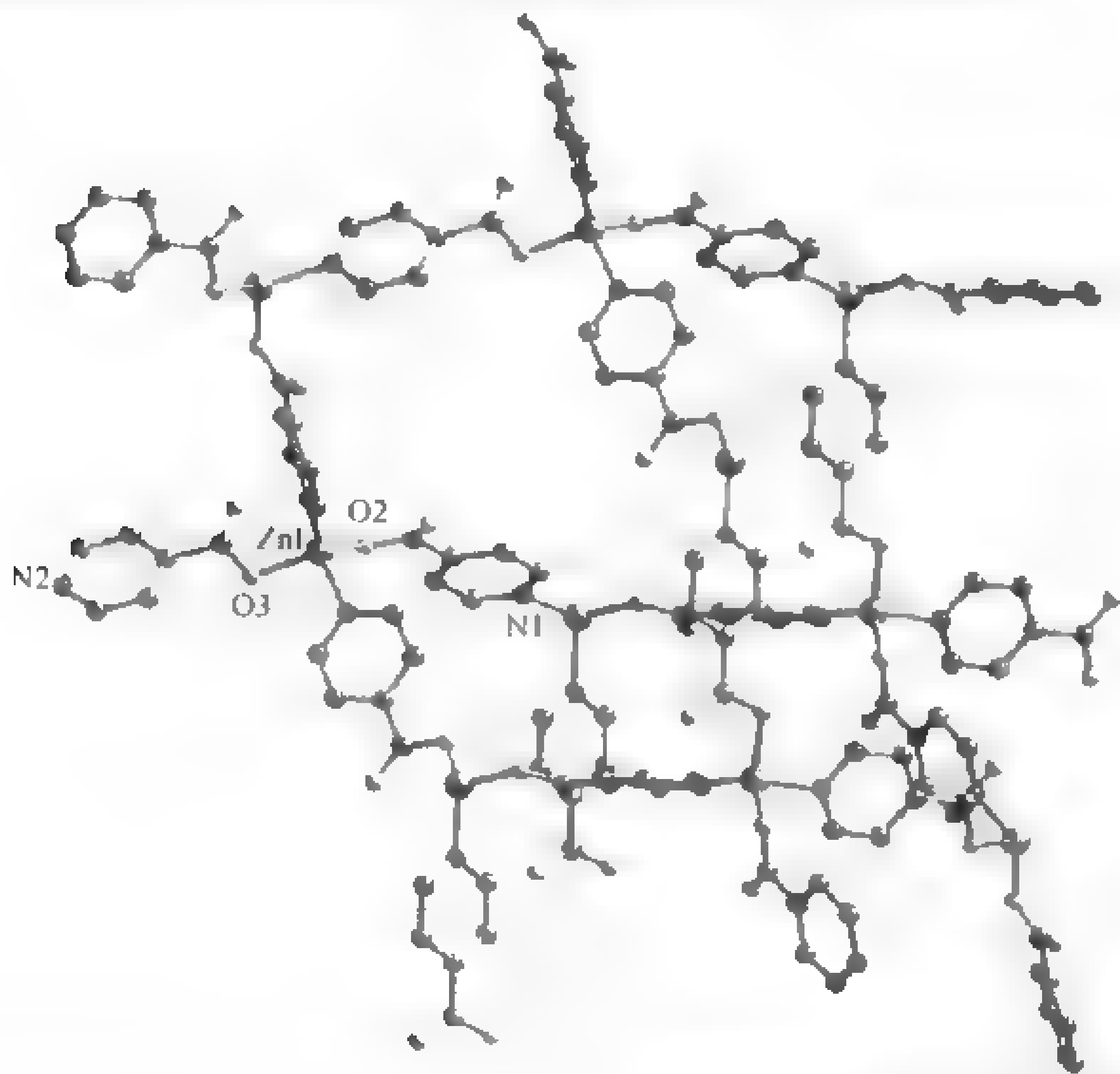


图10.26　$[Zn(ina)_2]$ 钻石网络结构

配位聚合物是由有机配体和金属离子在一定的条件下组装而成的，金属离子的配位趋向和配体的几何构型对整个配位聚合物结构有着决定性的影响。如何控制反应条件，设计新的有机配体，定向组装出目标功能化合物，长期以来一直是一项具有挑战性的工作。

第十一章　几种新颖配合物的晶体化学

当代的配位化学沿着广度、深度和应用三个方向发展。

有多位研究配位化学的学者获得了诺贝尔奖，如 Alfred Werner、Karl Ziegler 和 Giulio Natta、Manfred Eigen、Donald J. Cram、Jean- Marie Lehn 以及 Charles J. Pedersen 等。在以他们为代表的开创性成就的基础上，配位化学在其合成、结构、性质和理论的研究方面取得了一系列进展。

配位化学自 Werner 创立以来，以通过配位化学键连接配体和金属为特点，以其花样繁多的价键形式和空间结构在化学键理论的发展中起着重要的作用，又以其特殊性能而在生产实践和新技术发展中获得重要应用。它和物理化学、有机化学、生物化学、固体物理、环境科学以及材料化学相互渗透、相互关联，又和生命科学、纳米技术及材料科学间的研究尤为密切。

晶体化学、结构化学、物理方法的发展极大地推动了配位化学的发展。尤其是 X 射线在研究配合物结构方面的运用，不仅可以确定中心原子的配位构型、键合模式，还可以获得配体和中心原子相互作用的精确信息，为研究结构与性质的相互关系提供了可靠的实验基础。随着高新技术的日益发展，具有特殊物理性能、化学性质和生化功能的配合物得到蓬勃的发展。特别是金属－有机配位聚合物在信息存储、光电功能、生物医用、气体吸附及存储、离子交换以及分子催化等方面的应用受到越来越广泛的重视。功能配位化学的发展将促进材料科学的飞速发展，给材料科学研究注入全新的血液。

1. 功能配位化学研究的前沿方向

1.1　纳米磁性材料或分子基磁性材料

磁性材料已应用于电子、计算机以及国防各个部门和人们的日常生活中，如录音、录像、电视、通信等。合成、研究具有特定功能的新型磁性材料具有重要的意义。

纳米磁性材料是 20 世纪 70 年代后逐步产生、发展、壮大而成为最富有生命力与广阔应用前景的新型磁性材料。纳米磁性材料的特性不同于常规的磁性材料，其与磁相关的物理特征尺度恰好处于纳米量级。例如，磁单畴尺寸、超顺磁

性临界尺寸、交换作用长度以及电子平均自由路程等大致处于 1～100 nm 量级，当磁性体的尺寸与这些特征物理长度相当时，就会呈现反常的磁学性质。纳米磁性材料的研究主要在制备磁性纳米颗粒、合成磁性纳米微晶及制备新型纳米结构的磁性材料三个方面。通过化学方法构造纳米结构的磁性材料已成为化学、材料等多个领域的热点。

金属原子可通过金属－金属键或金属－桥联原子（基团）－金属方式形成纳米级的金属簇骼。人们利用金属簇骼与有机配位体采用自下而上法已构造出纳米结构的磁性材料，如纳米簇状、纳米轮状、纳米线型等结构的分子基磁体。Sessoli 等于 1993 年发现在低温下具有超顺磁性的高核数 Mn 簇合物单分子磁体。该化合物由独立的单个分子单元构成，磁性质来源于单个分子，而不是像常规磁体那样来源于大量自旋载体在晶格中分子（原子）间长程有序相互作用，其单个分子类似于一个磁畴。尤其值得注意的是这类高核簇合物的尺寸正好在纳米尺度范围内，于是单分子磁体揭开了真正意义上的纳米磁性材料新篇章。单分子磁体材料表现出量子隧道磁化效应和量子干涉效应等独特性质，且其巨大的表面/体积比以及微小尺度带来的响应时间短、低能量损耗和高传输效率等特性，在磁制冷、磁量热计、磁共振成像、巨磁阻、磁流体、未来量子计算机等方面具有重要的潜在用途。目前合成的具有单分子磁体行为的分子都是一些具有特定结构的金属簇合物，如 Mn、Fe、V、Co、Ni 的簇合物，以及 3d-4f 多核簇合物等的单分子磁体。这类磁体中大的基态自旋源于簇内自旋中心铁磁相互作用，这种特定的拓扑结构可导致自旋失措。

在分子基磁性材料方面，我国化学家做了杰出的工作，如北京大学高松、南开大学廖代正在磁有序分子材料、单链磁体、多功能磁分子体系等方面取得了一系列成果，南京大学左景林得到的两个纳米尺寸的氰根桥联的高核簇合物均表现出单分子磁体的性质。合成基于纳米级金属簇骼的分子基磁性材料，尤其是单分子磁性材料，更加具有挑战性。

1.2　金属－有机非线性光学材料

非线性光学材料的研究主体是光学倍频晶体。激光与光电子技术需要多种不同光学性能的倍频晶体，应有尽可能高的激光倍频效率，容易实现相位匹配，具有较高的激光损伤阈值，具有稳定的物理化学性能，特别是需要发展紫外和红外波段的倍频晶体。科学家试图通过多种途径探索有效的非线性光学材料。

20 世纪 60 年代，人们发现具有频率为 ν_1 的光照射在一些特定的晶体时产生频率为 ν_2（$\neq \nu_1$）的透射光，这种现象称为晶体的非线性光学效应。随后，Bloembergen从理论上解释了光波非线性相互作用原理，建立了以介质极化和耦合

方程为基础的非线性光学理论。

非线性光学材料，通过倍频、和频、差频、混频和光学参量振荡等非线性光学过程，可改变激光的波长，获得不同波长范围的激光光源，还能够实现多种形式的激光信号处理，从而广泛应用于新兴的激光与光电子技术领域，使得这种材料在科技的高速发展中具有重要的战略地位。

在非线性光学晶体中，最先获得实用的是无机倍频晶体，如低温相偏硼酸钡（β-BBO）、三硼酸锂（LBO）、磷酸钛氧钾（KTP）、磷酸二氢钾（KDP）、铌酸锂（LN）等。我国的无机非线性光学晶体的研究，在无机晶体的分子设计、晶体生长等方面已形成自己的特色。

无机倍频晶体种类较少，难以满足多种不同应用的需要。为了克服无机晶体的不足，20 世纪 80 年代金属有机配合物非线性光学晶体的分子设计和晶体工程学成为晶体材料的研究热点，将金属和有机配体作为堆积砌块，并借助金属－有机配体间的配位键合作用，实现可预见性能的新颖材料的构筑，将金属原子的配位多样性与有机配体种类多样性及可调控性能达到高度统一。通过改变金属、配体、配位数等，金属有机非线性光学材料可提供多样的分子结构及不同的电子性质，从而调整其非线性光学性质。此外，由于过渡金属丰富多样的氧化－还原性质，金属中心可以充当电子给予体及接受体。

可以预计，金属－有机非线性光学材料将取代现有的无机及有机非线性光学材料。金属－有机非线性光学材料主要应用在以下三个方面：①倍频半导体激光器；②合成光－电（OE）聚合物材料；③三阶非线性光学材料。

1.3 功能多孔配位聚合物

有机－无机杂化分子化合物领域的研究取得了长足的进展，合成和表征了无数结构新颖的以金属离子为结点、有机配位体为连接体的一维、二维、三维（1D、2D、3D）配位聚合物。合成特定功能固体材料的关键是设计特定分子构型及具有特定物理和化学性能的分子构筑块，使其具有特定的丰富多样的纳米级尺寸孔洞及新奇的现象。利用配位聚合物的多孔性能可制取气体存储与分离材料、不对称催化材料、光学材料、磁性材料及一些新功能材料等。

到目前为止，无机多孔材料仅限于沸石和碳基材料。沸石是一类架状硅酸盐矿物及其无机化合物，由于其骨架结构固定，难以满足日益发展的不同及特种尺寸的多孔材料的要求。活性炭是另一类被普遍应用的多孔无机材料，孔隙多，表面积大。但是活性炭孔隙无序的特点大大限制了其应用。

从 20 世纪 90 年代开始，多孔配位聚合物得到相当快的发展。人们可以利用配位化学原理从分子水平上设计合成花样繁多的具有特定尺寸孔隙大小的化合

物，通过调控有机基团或分子构筑块的形状大小，可设计出不同功能的化合物。

1.4　荧光材料

受紫外线、X 射线和电子射线等照射后而发光，在照射停止后发光也很快停止的物质称为荧光物质，所发出的光称为荧光。荧光材料广泛应用于装饰材料、防伪纤维、道路标志牌荧光涂料、彩色显示器件以及药学方面。荧光材料还在高密度超薄的光学存储材料、分子电子学器件、染料激光器及闪烁计数技术等方面得到应用。但很多荧光材料仍然有荧光强度低、荧光持久性差及荧光性质极易受外界影响的缺点。所以改善荧光材料的荧光特性是荧光材料研究方面的重点。

根据荧光强度与分子结构的关系，从改善分子结构出发，以期得到高荧光特性、永久荧光性质的荧光材料。配位化合物包含有机－无机化合物的特点，利用具有 d^{10}电子结构的金属离子或稀土金属为配位中心，设计合成特定几何构型及光学性能的有机配位体，从分子层次改善荧光材料，为荧光材料的设计与合成提供新的思路与方法。特别是稀土发光材料，是一种特殊的磷光材料。稀土荧光材料发光既可利用配体的激发三重态能量，又可利用其激发单重态能量，其理论量子效率可达到 100%。

1.5　超分子化学

超分子结构化学原理是生命科学、材料科学和信息科学等领域的重要基础内容。1987 年，法国 Lehn 教授在他的诺贝尔获奖讲演中，对超分子化学作了明确的定义：超分子化学为“超越分子范围的化学”、“分子间结合键的化学”，研究两个或两个以上分子由分子间作用力聚集在一起而形成的更为复杂、组织有序的具有特定结构和功能的体系的科学。简而言之，超分子化学是研究多个分子通过非共价键作用而形成的功能体系的科学。

超分子化学已发展成为化学中的前沿，并与其他学科高度相互渗透，成为化学学科的重要领域。它涉及的内容包括最初的冠醚（crown ether）、穴合物（cryptate compound）、球苑（spherand），以及而后认识和发展的环糊精（cyclodextrin，CD）、环芳（cyclophane）、杯芳烃（calixarene）。主体（host）或受体（receptor）对胺、金属离子、各种中性分子及阴离子有很高的亲和性，形成以各种非共价键（氢键、静电作用、电荷转移作用、分散作用、离子中介作用、疏水作用、堆垛作用等）维持的具有新功能的超分子。

超分子化学生物模拟功能引起科学工作者的高度重视，发展了从最小二聚体、多聚体到更大的有组织、有确定结构、复杂的分子构筑。这些新的化合物不仅能表现出单个分子所不具备的特有性质，而且能大大增加化合物的数目，将人

们对物质世界的认识和理解推向更高层次。如果能很好地控制超分子自组装的过程，将能实现靶向合成的目标。因此，超分子化学已成为当前配位化学、材料科学和生命科学等领域的主流和热点。

1.6　生命科学

生命体中包含多种金属离子，金属离子在生物体的新陈代谢以及各种生理功能中起着重要的作用。配位化学的发展，尤其是结构化学的发展，为人类认识自然界的生命活动提供了有力的证据。各种具有生物功能与生物模拟化合物的成功合成与表征，极大地促进了生命科学的发展。特别是利用配位化学原理，可靶向合成出具有不同生物活性的功能化合物。

2. 功能金属 - 有机框架化合物的结构性质——拓扑图形

从20世纪80年代开始，在功能配位化合物中，多孔配位聚合物的研究，一直受到化学家、物理学家及材料学家的高度关注。由于其孔洞尺寸的可调性及稳定性，多孔聚合物可作为潜在的光、电、磁等先进智能材料，以及气体存储、选择性分离、催化、离子交换等功能材料。到目前为止，成千上万种聚合物已经被合成出来。如何对这些化合物进行归类与结构描述是一大研究目标。因为通过对已知结构的研究，可将复杂的晶体结构视为直观的、易识别的结构，从分子、原子水平出发，选择特定几何构型的有机配位体与金属离子，组装出预期结构的化合物，从而满足日益发展的功能材料需求。

20世纪70年代中期，Wells根据一些矿物的晶体结构和拓扑图形学模型，提出配位聚合物可以根据它的拓扑学还原成一定对称性的结点组合。每种网络拓扑可用（n，p）或p^n来表示（其中，在此网络中最简单独立单元包含的任意两个相邻结点的最短回路为n连接，p指每个结点的连接数）。在配位聚合物中，结点可以是配体或金属离子，也可以是不存在于实际结构中的假想点。由于结点的连接数和对称性对网络结构起着决定性的作用，因此，构筑配位聚合物时必须考虑配体几何构型及金属离子的配位几何构型。随着计算机技术的发展，人们借助计算机软件对网络结构进行分析，大大简化了配位聚合物的拓扑图形工作。特别是O'Keef和Yaghi等提出了用类似已知无机化合物的网络结构和矿物结构的三个字符加上Schläfli符号以及顶点长符的描述法，对配位聚合物的归类起到重要的作用。

2.1　二维配位聚合物的网络类型

相对于三维配位聚合物结构，二维结构比较简单，其拓扑结构主要呈现出单

一的3连接、4连接和6连接，以及一些混合的多连接数或多结点的拓扑网格。图11.1（a）表示单一连接数和单一结点数的网格，图11.1（b）表示混合连接数或结点数的拓扑网格。

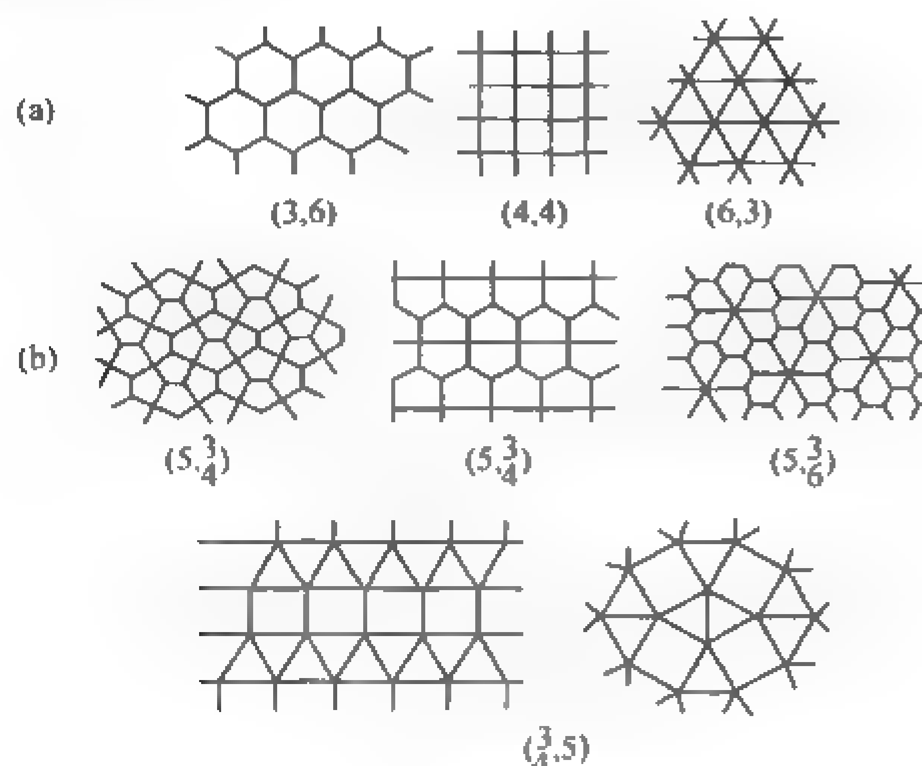


图11.1　二维网格示意图
（a）单一连接数和单一结点数；（b）混合连接数或结点数

2.2　三维配位聚合物的网络类型

三维配位聚合物结构复杂多样，其结点数从3到12不等。常见的网络结构多为3，4，6，8等结点数。

2.2.1　3-结点的 $SrSi_2$ 和 $ThSi_2$ 的拓扑结构

无机化合物中，$SrSi_2$ 和 $ThSi_2$ 表现出3-结点网络框图结构。$SrSi_2$ 属于立方空间群 $I4_132$，在 $SrSi_2$ 结构中，每个Sr原子被三个Si原子包围，同时3个Si原子被3个Sr原子包围形成十元大环，如图11.2（a）所示。网络可用拓扑Schläfli符号（10，3）或 10^3 来表示，简写成srs，其顶点长符为 $(10_5.10_5.10_5)$。

$ThSi_2$ 属于立方晶系，空间群为 $I4_1/amd$，其结构如图11.2（b）所示。该网络可用拓扑Schläfli符号（10，4）或 10^4 来表示，简写成ths，其顶点长符为 $(10_2.10_4.10_4)$。

2.2.2　4-结点的拓扑结构

4-结点的网络结构在无机化合物中比较常见，配位聚合物常呈现出类无机化

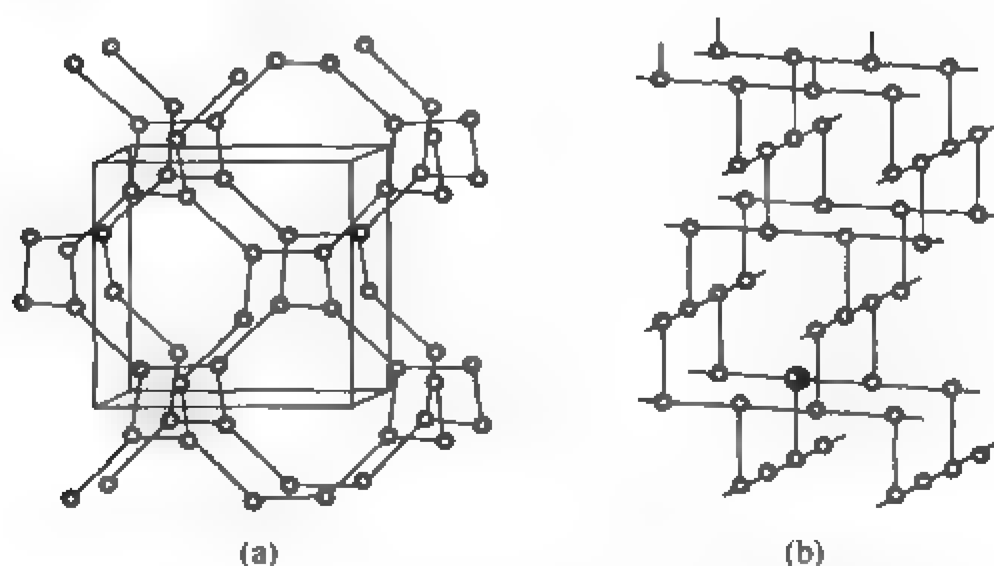


图 11.2　3-结点的 $SrSi_2$ 和 $ThSi_2$ 的拓扑结构

(a) srs 拓扑网络；(b) ths 拓扑网络

合物的 4-结点的网络结构。4-结点的网络结构的无机化合物主要有金刚石（diamond）、氧化铌（NbO）、硫酸镉（$CdSO_4$）、硫化铂（PtS）、粉红海蓝宝（摩根绿柱石，moganite）等。

1）金刚石拓扑结构

三维配位聚合物呈现金刚石拓扑结构（dia）是常见的，如图 11.3（a）所示。拓扑 Schläfli 符号为 6^6，对应的顶点长符为 $(6_2.6_2.6_2.6_2.6_2.6_2)$，连接数为 6。

2）氧化铌拓扑结构

氧化铌拓扑结构（nbo）在三维配位聚合物中也常见，如图 11.3（b）所示。拓扑 Schläfli 符号为 $(6^4;8^2)$，对应的顶点长符为 $(6_2.6_2.6_2.6_2.8_2.8_2)$，连接数为 6 和 8 两种。

3）硫酸镉拓扑结构

硫酸镉拓扑结构（cds）特征如图 11.3（c）所示，四面体配位的 Cd 原子和四面体的 S 原子作为网络结点，氧原子为桥。拓扑 Schläfli 符号为 $(6^5;8)$，对应的顶点长符为 $(6.6.6.6.6_2.*)$（* 表示有一个 4 结点的角度没有形成环）。

4）硫化铂拓扑结构

在硫化铂结构中，铂原子成平面四边形配位形式连接 4 个硫原子，硫原子呈四面体几何构型与四个铂相连，从而形成三维网络，如图 11.3（d）所示。结点 Pt 和 S 具有相同的拓扑 Schläfli 符号 $(4^2;8^4)$，但对应的顶点长符不同 [Pt：$(4.4.8_2.8_2.8_8.8_8)$；S：$(4.4.8_7.8_7.8_7.8_7)$]。

5）摩根绿柱石拓扑结构

摩根绿柱石拓扑结构（mog）中包含四元环、六元环和八元环三种，如图

11.3（e）所示。其拓扑 Schläfli 符号为 $(4;6^4;8)_2(4^2;6^2;8^2)$，对应的顶点长符为 $(4.8_6.6.6.6.6)_2(4.4.6_2.6_2.8_2.8_2)$。

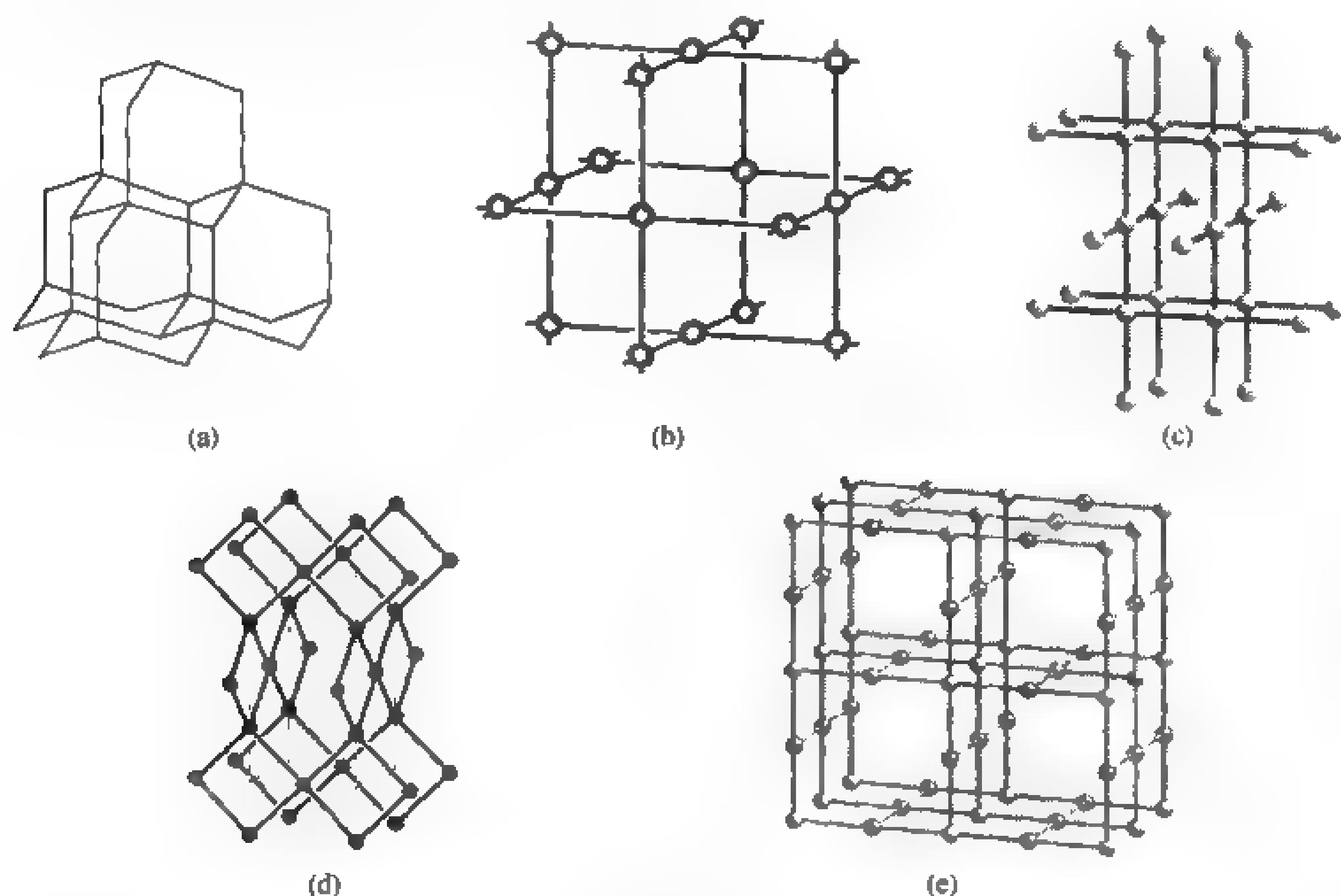


图 11.3　4-结点的拓扑结构

（a）dia 拓扑网络；（b）nbo 拓扑网络；（c）cds 拓扑网络；（d）pts 拓扑网络，（e）mog 拓扑网络

2.2.3　5-结点的拓扑结构

5-结点的配位聚合物比较少见。BN（bnn）结构为典型的 5-结点的网络，如图 11.4 所示。其拓扑 Schläfli 符号为 $(4^6;6^4)$。

2.2.4　6-结点的拓扑结构

结点数大于 4 的配位聚合物多出现在一些高配位数如镉（Ⅱ）、铅（Ⅱ）、Ln（Ⅲ）金属有机框架化合物或金属簇基配位聚合物中。6-结点的网络结构是简单立方（pcu）和 α-Po 或者硼化钙 CaB_6 中 B 的网络结构表征，如图 11.5 所示。

2.2.5　8-结点的拓扑结构

8-结点网络结构主要有 CsCl 和 β-黄铜（CuZn），为体心立方网络。

图 11.4 bnn 的拓扑结构

图 11.5 pcu 的拓扑结构

2.2.6 不同结点数的拓扑结构类型

由不同结点数构成的三维聚合物网络也比较常见。主要有（3，4）、（3，6）、（4，6）、（4，8）等结点组合。其中（3，4）-结点的网络主要有无机化合物中的 A_3B_4 类型，如方硼石（boracite）、四氧化三铂（Pt_3O_4）等，拓扑结构如图 11.6 所示。

（3，6）-结点组合的化合物的典型结构是金红石（rutile，TiO_2）网络，其拓扑 Schläfli 符号为（4；6^2）$_2$（4^2；6^{10}；8^3），顶点长符为（4.6_2.6_2）（4.4.6_2.6_2.6_2.6_2.6_2.6_2.6_2.6_2.6_2.6_2. *. *. *），网络结构如图 11.7 所示。（4，6）-结点网络结构主要有刚玉（α-Al_2O_3）、菱形 $Fe_2(SO_4)_3$ 等，（4，8）-结点网络有 CaF_2 结构。

(a)

(b)

图 11.6 （3，4）-结点组合的拓扑结构

（a）方硼石拓扑网络；（b）Pt_3O_4 拓扑网络

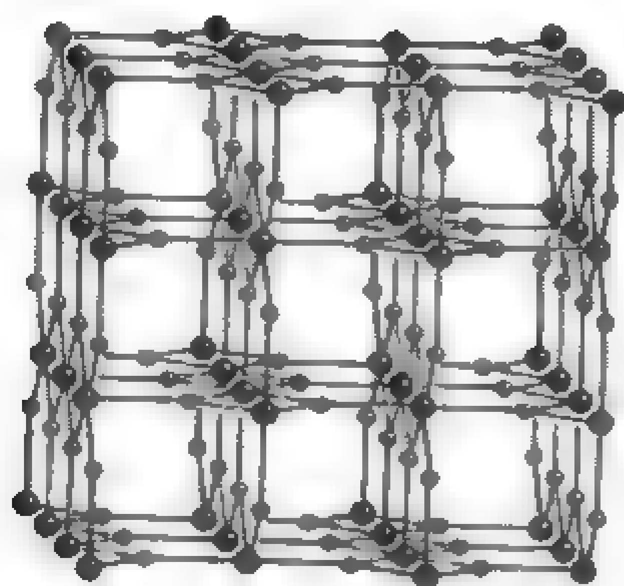


图11.7　金红石网络

随着配位聚合物的不断合成及其结构的多样性，很多新奇的拓扑构型不断被报道。例如，二维聚合物有的呈 $Mg(OH)_2$ 的镁－氧结构，有的为3-结点（4^2，8）结构等；三维聚合物有高结点数拓扑构型、多结点拓扑构型，如（4，5）-结点、（4，6）-结点、（3，5，6）-多结点等新型拓扑构型。此外，很多配位聚合物呈现出多重穿插的形式。合成和表征具有新型拓扑构架的配位聚合物，对结构化学和新材料的设计和合成具有一定的指导意义。

本章第3～7节介绍晶体化学的实际应用，以及几种新颖拓扑框架结构化合物的制备、晶体结构与性能等。

3. 四氮唑配体构筑的蜂巢状（4^36^3）拓扑构型荧光锌（Ⅱ）二维金属－有机框架

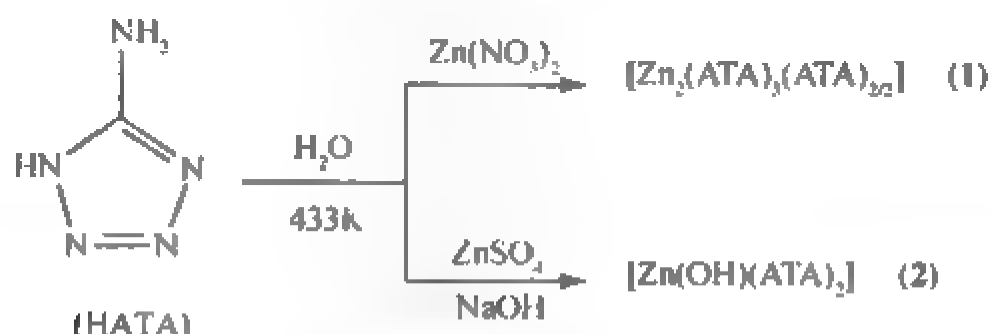
3.1　金属－有机框架化合物具有矿物相似的拓扑构造

金属－有机框架化合物（metal-organic frameworks，MOFs）的超分子化学和晶体工程受到关注，主要是因为其拓扑构型及其在分离和催化、气体存储、光、电、磁等功能材料方面的应用。金属－有机框架化合物具有矿物相似的拓扑构造，其拓扑结构与氯化钠（NaCl）、硫酸镉（$CdSO_4$）、硫化铂（PtS）、四氧化三铂（Pt_3O_4）、氧化铌（NbO）、金刚石、金红石、方硼石等相似。合成和表征3-结点、4-结点、5-结点、6-结点等的（6，3）蜂巢状、（4，4）方格状、砖墙状以及双层多边形二维金属－有机拓扑结构尤其引起人们的兴趣。

本节描述一种混合连接的二维双层高度规则的4-结点的蜂巢状（4^36^3）-hcb拓扑构型的金属－有机框架化合物［$Zn_2(ATA)_3(ATA)_{2/2}$］，它是第一个4-结点包含4连接和6连接多边形的二维网络。

刚性多功能有机配体常用来合成高稳定性和特定拓扑结构的金属－有机框架化合物，主要是因为刚性多功能有机配体构筑的网络具有可预测性。四氮唑配体因具有丰富的配位化学和很强的网络连接能力而广泛应用于合成金属－有机框架化合物。氨基四氮唑是有机化合物中氮含量最高的化合物，而且具有高的热稳定性，可用于气体产生剂材料，如鼓风剂、固体助推剂等，也可应用在一些易燃性热降解体系中。5-氨基四氮唑（HATA）作为一种重要的有机合成中间体和气体产生剂受到广泛的关注。此外，5-氨基四氮唑也是一种羧基等排物，具有很好的配位能力。从晶体工程的观点，5 位取代的氨基在晶体中对与其相邻的配体具有很强的定向功能，从而成为影响配位化合物框架构筑的一个关键因素。

用含氮杂环或羧基基团的刚性多功能配体构筑具有特殊拓扑构型的金属－有机框架化合物。选用 HATA 与锌盐反应，水热条件下合成具有（$4^3 6^3$）-hcb 拓扑构型和（$4^4 6^2$）-sql 拓扑构型的 4-结点二维金属－有机框架化合物［Zn_2（ATA）$_3$（ATA）$_{2/2}$］和［Zn(OH)(ATA)$_2$］，如反应式 11.1 所示。



反应式 11.1

3.2 化合物［Zn_2(ATA)$_3$(ATA)$_{2/2}$］(1)和［Zn(OH)(ATA)$_2$］(2)的制备

化合物（1）和（2）是在水热条件下 HATA 与锌盐在不同酸度环境中合成的。在合成化合物（2）的实验中，NaOH 起着至关重要的作用，OH^- 离子不仅起到碱性作用，且参与配位。重复实验表明，合成两个化合物时，锌盐的阴离子是化合物晶体生长的一个重要因素。其他的锌盐（如高氯酸锌、硫酸锌、乙酸锌或氯化锌）与 HATA 在相同条件下反应无法得到化合物（1）的晶体；同样，在合成化合物（2）的实验中，采用其他的锌盐在相同条件下反应无法得到化合物（2）的晶体。合成化合物（1）的降温速率对晶体尺寸大小有一定的影响，实验中采用每 10 min 降低 10℃的手工方法降温。

3.2.1 化合物（1）［Zn_2（ATA）$_3$（ATA）$_{2/2}$］的结构述描

化合物（1）单斜晶系，空间群 $P2_1/m$，晶胞参数：a = 10.340 0（12）Å，b = 19.931（2）Å，c = 10.372 3（12）Å，β = 119.813 0（10）°，V =

1 854.6 (4) $Å^3$, $Z=4$, $R1=0.0543$, $wR1=0.1584$, $S=1.069$。不对称结构单元中包含两个结晶学独立的 Zn^{2+} 阳离子（Zn1 和 Zn2）、三个结晶学不等价的阴离子 ATA^- 配体和两个结晶学不相同的半个 ATA^- 基团。每一个 ATA^- 阴离子充当 μ_2 桥连接着两个 Zn 原子，同时每一个 Zn 原子被四个 ATA^- 配体包围，四配位的 Zn 原子呈四面体几何构型，如图 11.8 所示。Zn1—N 和 Zn2—N 键长分别为 1.970 (5) ~2.005 (7) Å 和 1.982 (5) ~2.013 (6) Å，Zn1—N 平均键长 [1.988 (1) Å] 比 Zn2—N 平均键长 [1.991 (8) Å] 稍短。所有的 Zn—N 键长与以前报道的 Zn（Ⅱ）-四氮唑化合物键长相似。与 Zn1 和 Zn2 配位四面体相关的键角分别为 101.8 (3)°~114.3 (2)°和 99.7 (3)°~114.5 (2)°，表明化合物中四配位的 Zn 原子呈现出稍微变形的四面体几何构型。

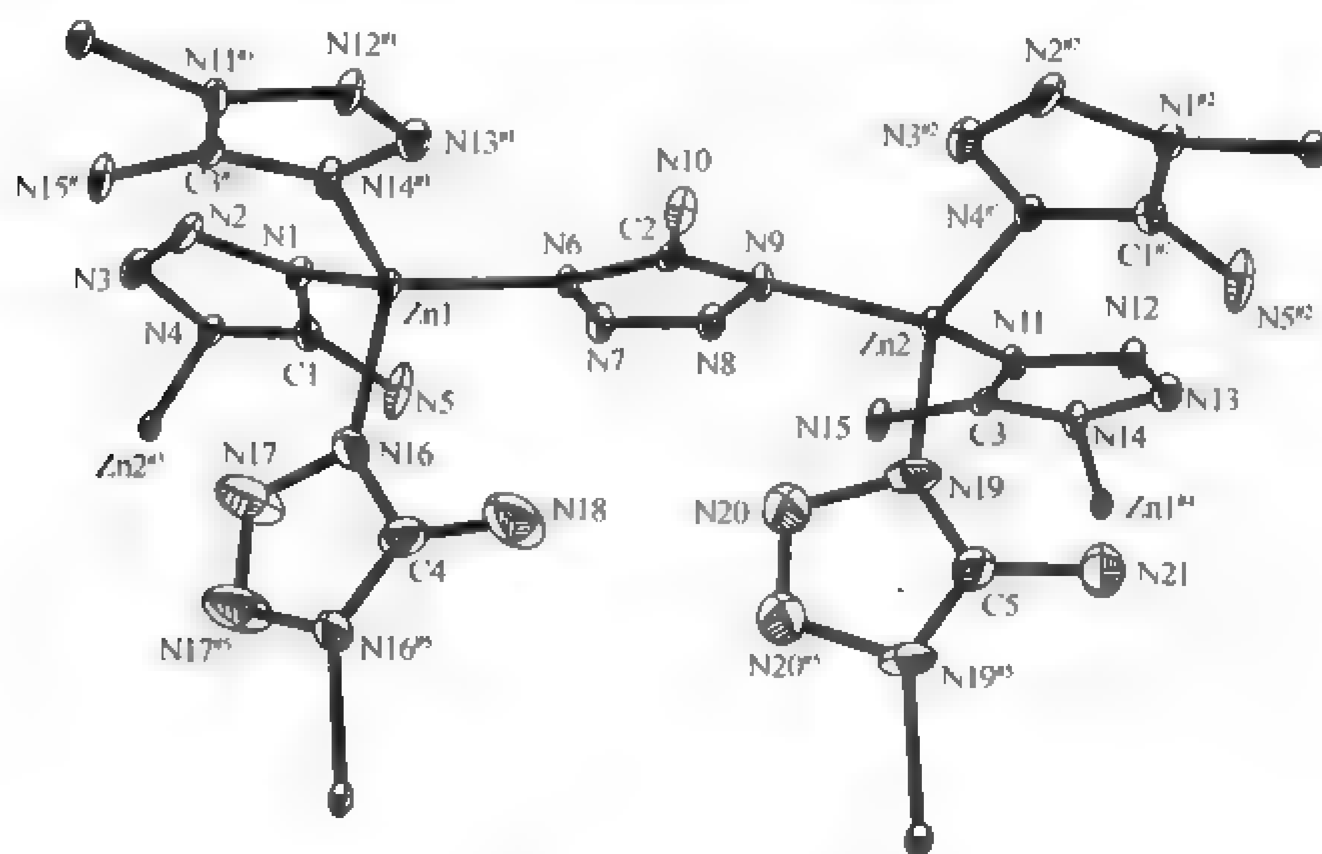


图 11.8 化合物（1）的配位环境图（Wang Xian-Wen, Cheng Jing-Zhong, Liu Jian-Hong, 2007a）

椭圆位移概率为 40%；为了清晰，氢原子没有画出

平行于（010）面，Zn 原子被 μ_2-ATA^- 配体桥联成（6，3）拓扑网络。沿着 [010] 方向，层状（6，3）拓扑网络进一步被镜面对称的 μ_2-ATA^- 配体桥联成双层蜂巢状框架，见图 11.9（a）。有意义的是这种双层蜂巢状框架具有 4-结点的六角双层（4^36^3）-hcb 拓扑构型，见图 11.9（b），其顶点长符为 $(4.6_2.4.6_2.4.6_2)$。

该网络属于（6，3）Ⅰa 类型。尽管许多二维聚合呈现出 3-结点的（6，3）网络、4-结点的（4，4）网络、5-结点的（$^3_4$，5）网络、6-结点的（3，6）网络

以及一些混合结点数的（$5,^{3}_{4}$）网络和（$5,^{3}_{6}$）网络等，但很少有报道高度规则的4-结点的混合连接数的二维双层拓扑结构。

化合物（1）是第一个4-结点包含4连接和6连接的多边形的（$4^3 6^3$）二维网络。在化合物（1）的晶体结构中，N—H···N氢键相互作用对上述新型网络结构的形成起到相当关键的作用。每一个ATA^-配体的终端氨基贡献H原子给邻近的四氮唑未配位的N原子，从而形成分子内N—H···N氢键相互作用。其氢键可用图形标号S（6）和R_6^6（15）来描述，见图11.9（c）。这些特殊的氢键相互作用或许就是化合物（1）形成六角蜂巢状框架的主要因素。

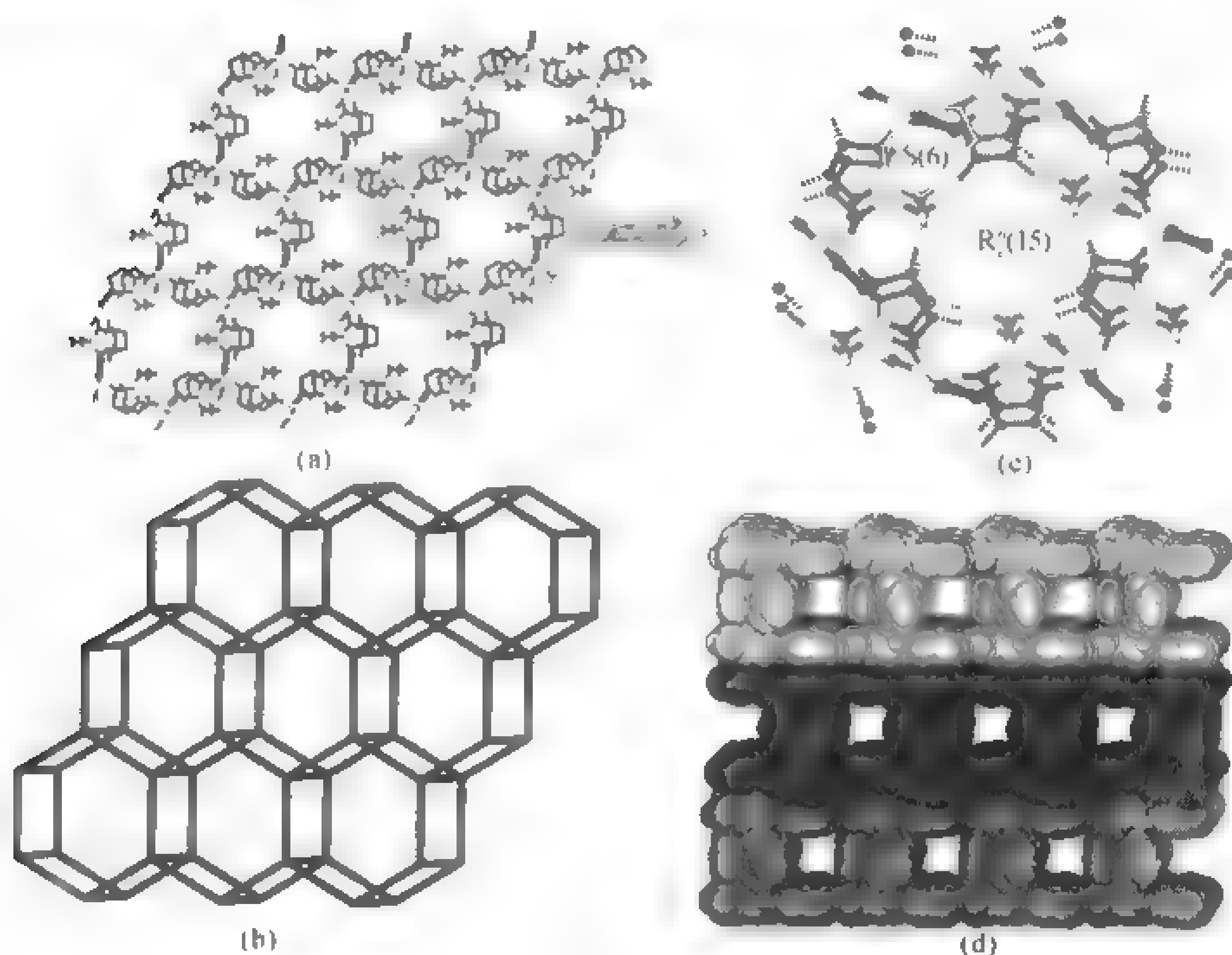


图11.9　化合物［Zn_2（ATA）$_3$（ATA）$_{2/2}$］（1）的拓扑网络结构

（Wang Xuan-Wen，Chen Jing-Zhong，Liu-Jian Hong，2007a）

（a）二维蜂巢状双层框架；（b）新颖4-结点双层hcb拓扑网络；（c）六角hcb拓扑亚单元显示N—H···N形成的S（6）和R_6^6（15）图形；（d）空间填充模式显示π···π堆积作用和敞开通道

沿着［010］方向，二维框架进一步通过不同层间相邻的ATA^-配体间π···π强堆积作用形成三维多孔超分子结构。相互堆积作用的ATA^-配体质心间距离为3.371（2）Å。沿着［001］方向，存在大的敞开式通道，其通道尺寸为3Å×3Å（扣除表面原子的van der Waals半径），如图11.9（d）所示。利用PLATON软件

计算表明，化合物（1）的每个晶胞单元可接受溶剂的体积为259.00 $Å^3$，说明化合物（1）是一种潜在的可容纳水分子和其他小分子，如甲醇、乙醇、二氯甲烷、甲苯等的材料。

3.2.2　化合物（2）$[Zn(OH)(ATA)_2]$ 的结构述描

化合物（2）结晶于正交晶系，空间群 *Pbcm*，晶胞参数：$a=6.3449(5)$ Å，$b=10.4301(7)$ Å，$c=6.6211(5)$ Å，$V=438.17(6)$ $Å^3$，$Z=4$，$R1=0.0200$，$wR2=0.0556$，$S=1.157$。化合物（2）的晶体为二维四方格子结构。四配位的Zn（Ⅱ）原子结点被 μ_2-ATA^- 配体和 μ_2-OH^- 基团连接成 sql 拓扑结构，见图 11.10，其 Schläfli 符号为（4^46^2），顶点长符为（$4.4.4.4.6_2.6_2$）。N—H···N 氢键相互作用对化合物（2）中的二维层起稳定作用，氨基贡献 H5A 给四氮唑 N3 原子，形成 S（6）图形。二维层间通过弱的 N—H···N 和 O—H···N 氢键相互作用形成三维超分子框架。

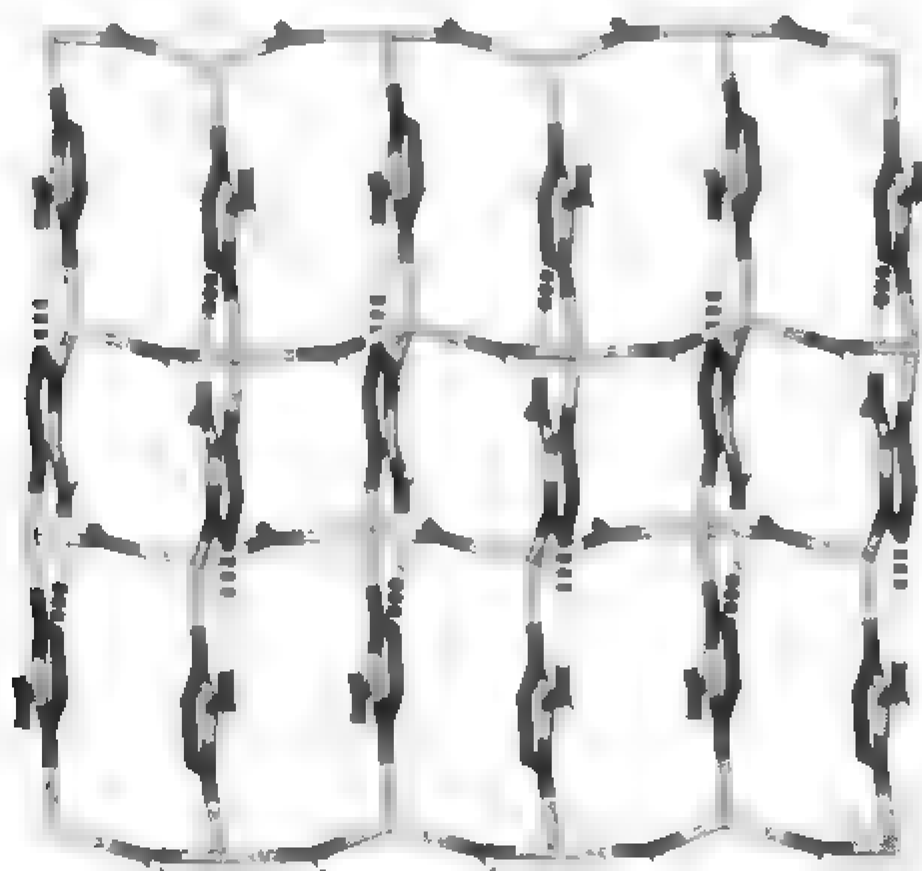


图 11.10　化合物（2）的二维 sql 网络（Wang Xian-Wen, Chen Jing-Zhong, Liu Jian-Hong, 2007a）
虚线表示 N—H···N 氢键

3.3　化合物（1）$[Zn_2(ATA)_3(ATA)_{2/2}]$ 的热行为

热重法（TG）表明（1）具有极高的热稳定性。从室温到 300 °C，TG 曲线

无失重出现，见图 11.11，说明化合物中不含小分子基团。高于 300 °C，化合物开始经受一个完全分解过程，直到 500 °C，化合物总共失重 59.25%，对应失去四氮唑配体分子碎片（理论值 58.46%），最终残留物为 $Zn(CN)_2$，可通过粉末 X 射线衍射证实。

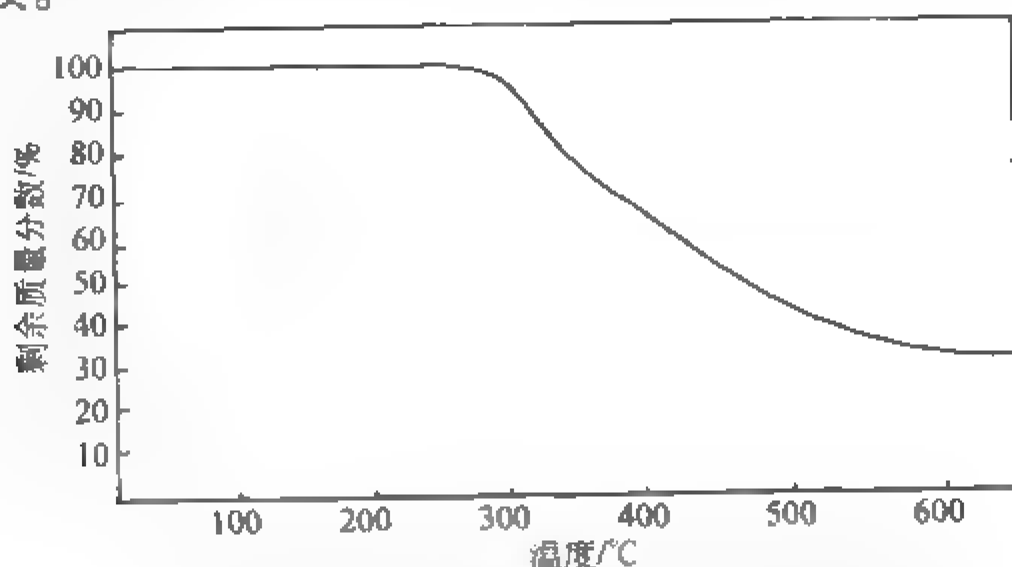


图 11.11　化合物（1）的 TG 曲线（Wang Xian-Wen，2007a）

3.4　化合物（1）$[Zn_2(ATA)_3(ATA)_{1/2}]$ 的粉末 X 射线衍射

化合物（1）的粉末 X 射线衍射（PXRD）图如图 11.12 所示。从图可以看出，实验得到的晶态样品是纯净物。实验测试得到的 X 射线衍射图与单晶 X 射线衍射结构解析所得数据进行模拟，所得的衍射图峰位（2θ）完全一致，其强度差异主要是 X 射线衍射强度数据收集时的粉末样品晶体取向不同造成的，从而进一步说明化合物（1）单晶结构测试与结构解析的正确性。

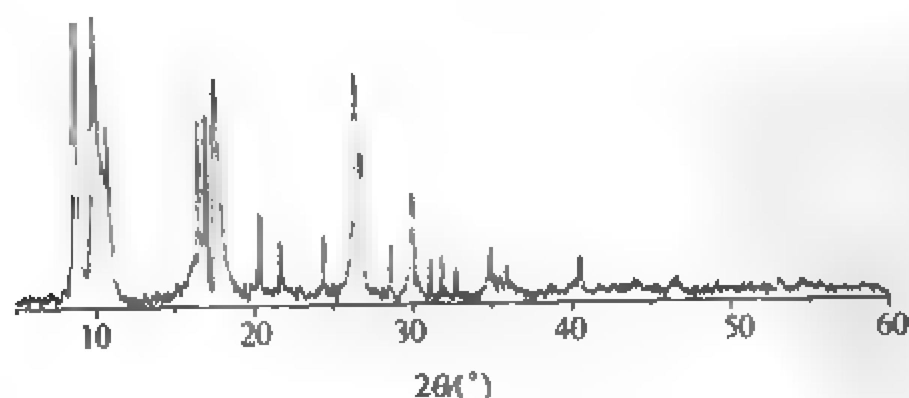


图 11.12　化合物（1）的 PXRD 图（Wang Xian-Wen，Chen Jing-Zhong，Liu Jian-Hong，2007a）
虚线是根据晶体结构模拟所得，实线为实验所得

3.5　化合物(1)[$Zn_2(ATA)_3(ATA)_{2/2}$]和(2)[$Zn(OH)(ATA)_2$]的荧光性质

化合物（1）和（2）的室温固态荧光谱如图 11.13 所示。当用波长为 320 nm的紫外光激发时，（1）发出蓝色的荧光（在 485 nm 处出现一弱的发射峰），该发射峰的出现可能是由于四氮唑配体与金属中心间价转移跃迁（LMCT 或 MLCT）。同时位于 392 nm 处还观察到一相当强的发射峰，可能是由于配体间的 $\pi_L \to \pi_L^*$ 价转移跃迁（LLCT）。未配位的 HATA 配体在 325 nm 处有一很弱的发射峰。相对于未配位的配体，在配合物中出现强的发射峰且发生相当程度的红移，可能是由于 HATA 配体去质后与金属离子产生配位作用，从而有效增强了配体的刚性，降低了配体发射激发态间能量，这是辐射衰减所致。

此外，化合物（1）的固态晶体结构中相邻层间的四氮唑配体环间存在很强的 $\pi\cdots\pi$ 相互作用，在一定程度上也有利于降低配体 $\pi\to\pi^*$ 跃迁能级和增强荧光。鉴于化合物（1）具有高的稳定性和不溶于甲醇、乙醇、丙酮、氯仿、水等普通溶剂的事实，化合物（1）可能是一种潜在的蓝色荧光材料。化合物（2）在 λ_{max} = 274 nm 光激发下，位于 320 nm 处有一弱的发射峰。

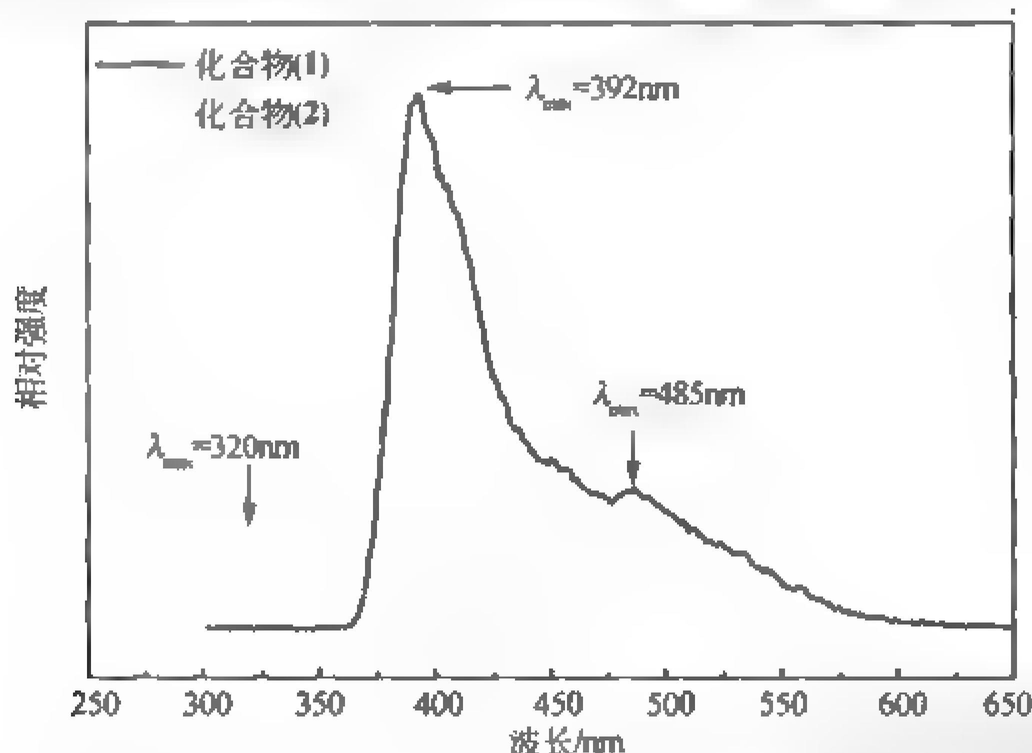


图 11.13　化合物（1）和（2）的室温固态荧光发射光谱
（Wang Xian-Wen，Chen Jing-Zhong，Liu Jian-Hong，2007a）

在水热条件下，锌盐与 HATA 配体反应合成两个二维金属－有机框架化合物：(1)[$Zn_2(ATA)_3(ATA)_{2/2}$]和(2)[$Zn(OH)(ATA)_2$]。化合物（1）中四面体配位的 Zn 原子被 μ_2－ATA^- 配体桥联成双层蜂巢状框架。框架（1）具有新型的 4-结点二维双层（4^36^3）-hcb 网络结构。在化合物（1）的晶体结构中，N—H…N 氢键相互作用对上述新型网络结构的形成起到相当关键的作用。二维框架通过不

同层间相邻的 ATA 配体间 π…π 强堆积作用形成三维多孔超分子结构。化合物(1) 是第一个4-结点包含4连接和6连接的多边形的二维双层网络，是一种潜在的蓝色荧光材料。

4. 镧系金属－有机框架(3,4)-结点和(4,5)-结点新型化合物及性能

4.1　镧系金属－有机框架结构新型化合物

利用不对称配体或具有不同连接能力的有机配体构筑新奇拓扑结构的功能金属－有机框架化合物已引起人们的注意，如含有（3，4）-结点的 tfa 网络、dmc 网络、方硼石网络、ReO_3 网络和 Pt_3O_4 网络等，以及其他一些混合结点的拓扑网络，如（4，6）-结点的刚玉（α-Al_2O_3）网络和（4，8）-结点的 CaF_2 网络。dmc 网络是一种新颖的拓扑网络，仅有两例（3，4）-结点的（4.8^2）（4.8^5）-dmc 网络：无机化合物 Ag_2HgS_2 和金属－有机框架化合物［$H_2N(CH_2)_2NH_2$］$_{0.5}$·$ZnHPO_3$。（4，5）-结点的网络至今仅发现一例，是通过氢键连接的相互穿插的金属－有机簇状化合物。

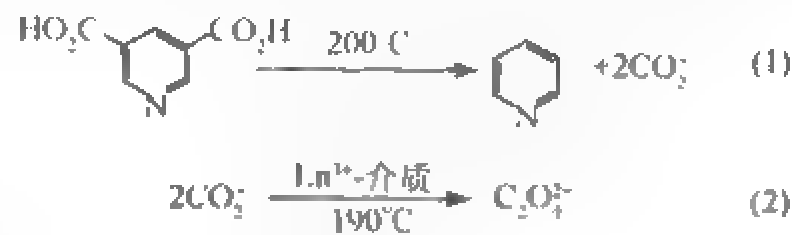
本节描述一种新型的（3，4）-结点（4.8^2）（4.8^5）-dmc 拓扑网络和（4，5）-结点的非穿插多孔金属－有机框架化合物。

镧系离子具有迷人的配位几何构型、有趣的荧光和磁性，常被用来合成结构新颖且性质独特的新型功能材料，如超导体材料、磁性材料、荧光探针和催化材料等。相对于过渡金属来说，镧系离子的配位化学研究进展得比较缓慢，主要原因是其配位数高且易于形成密集型结构，从而导致合成条件难以控制。尽管镧系离子配位能力的多变性导致设计合成的难度增加，但从另一角度看，其配位几何构型的柔性使 f 区金属离子在设计合成新型拓扑网络方面更吸引人。

采用水热合成方法，以3，5-吡啶二甲酸（3，5-H_2pdc）为配体与镧系氧化物在高氯酸存在下反应，得到4个新的三维镧系金属－有机框架化合物［Ln(3，5-pdc)$(C_2O_4)_{0.5}(H_2O)_2$］·H_2O，Ln = Lu（Ⅲ），Gd（Ⅲ），Tm（Ⅲ）和 Yb（Ⅲ）分别对应化合物（3）～（6）。四种化合物中都存在草酸根阴离子 $C_2O_4^{2-}$，可能是水热条件下3，5-吡啶二甲酸热降解出的二氧化碳分子原位耦合的结果。尽管有吡啶羧酸热降解出的二氧化碳分子在稀土盐协同作用下原位耦合成草酸根的报道，但没有足够的晶体结构信息来支持该理论。

化合物（3）～（6）的晶体最初是意外得到的。3，5-H_2pdc 与镧系氧化物和 $Mn(ClO_4)_2$ 在水热条件下反应，旨在合成3d-4f 金属－有机框架化合物，分离出少量的晶态产物，通过单晶 X 射线晶体结构测试与解析及电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）发现晶态产物中并未含有锰原子，而是镧系化合物。让人

惊奇的是在化合物中存在草酸根配体，重复实验也得到相同的结果。而在上述实验中并未加入草酸配体，草酸配体可能是在水热条件下由 3，5-H_2pdc 降解出来的 CO_2 分子耦合成的草酸根。当在该反应体系中不加入 Mn（ClO_4）$_2$，而是加入一定化学计量比的高氯酸时，得到化合物（3）～（6）的晶体，其产率相对于加入 Mn（ClO_4）$_2$ 的反应体系大幅提高。当反应体系仅加入 Mn（ClO_4）$_2$（不加入镧系氧化物和高氯酸）时，不能分离出草酸配体的化合物。说明草酸根配体是在稀土盐作用下水热原位耦合而成的。同样，当用其他的镧系氧化物在该反应体系中，相同条件下可以得到含草酸根配体的化合物［Ln(3,5-pdc)(C_2O_4)$_{0.5}$(H_2O)$_2$］·H_2O［Ln = Dy（Ⅲ），Sm（Ⅲ），Ho（Ⅲ），Eu（Ⅲ），La（Ⅲ），Nd（Ⅲ）和 Er（Ⅲ）］的晶体，其产率约为20%。CO_2 耦合成草酸根理论的耦合机理见反应式 11.2。



反应式 11.2

4.2　化合物结构分析

4.2.1　化合物（3）［Lu(3,5-pdc)(C_2O_4)$_{0.5}$(H_2O)$_2$］·H_2O 的结构

化合物为单斜晶系，空间群 $P2_1/c$，晶胞参数：a = 13.310（3）Å，b = 12.825（3）Å，c = 6.6008（13）Å，β = 103.63（3）°，V = 1095.0（4）Å^3，Z = 4，$R1$ = 0.0210，$wR2$ = 0.0584，S = 1.294。不对称结构单元中有一个 Lu^{3+} 阳离子，一个 dpc^{2-} 配体，半个 $C_2O_4^{2-}$ 基团，两个配位水分子和一个结晶水分子。如图 11.14 所示，Lu 原子被八个氧原子所包围，其中两个属于配位水、两个属于草酸根、其余四个来自结晶学不同的三个 3,5-pdc^{2-} 配体的三个羧基。八配位的 Lu 原子采用四方反棱柱的配位几何构型。Lu—O 键长为 2.246（1）～2.447（4）Å，与别的 Lu（Ⅲ）化合物中的 Lu—O 键长相似。值得注意的是，3,5-pdc^{2-} 配体中的吡啶氮未参与配位，5-羧基以双齿螯合的配位形式，3-羧基以 *syn-syn* 配位模式桥联着两个不同的 Lu 原子。

因此，每个 3,5-pdc^{2-} 配体充当 μ_3 桥连接着三个金属原子，同时每个金属原子连接着三个 3,5-pdc^{2-} 有机基团，见图 11.15（a）。图中虚线表示 pdc 配体的吡啶环间沿［001］方向存在相当强的相互堆积作用，吡啶环质心间的距离为 3.494 Å。Lu 原子被 3,5-pdc 配体桥连成平行于（100）二维面，此二维面被草酸根桥连成三维金属－有机框架。沿着［001］方向，结晶水填充在框架通道，中

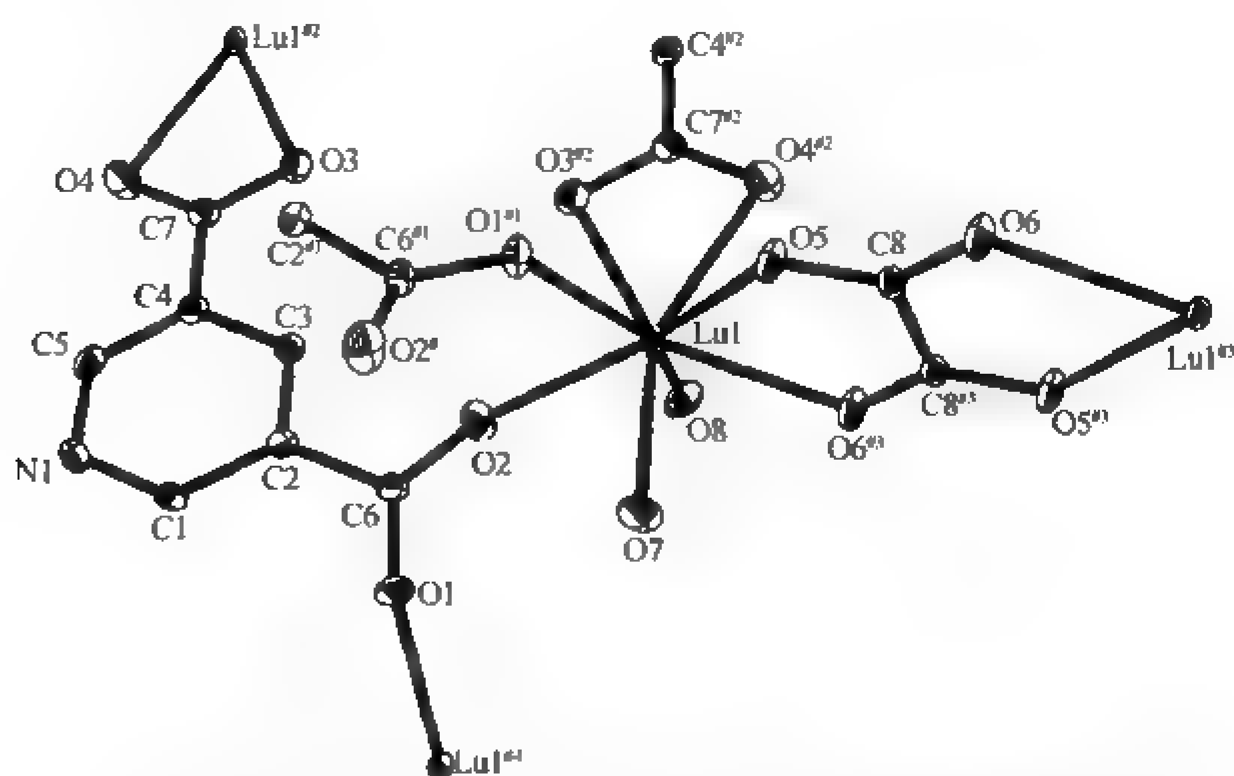


图 11.14　化合物（3）中 Lu 原子和 3,5-pdc 配体的配位环境图
（Wang Xian-Wen，Li Xing，Chen Jing-Zhong，et al，2008）
椭圆位移概率为 40%

见图 11.15（b）。

在化合物（3）的晶体结构中存在相当丰富的 O—H…O 和 O—H…N 氢键相互作用。通道水分子（O1w）接受配位水（O7）提供的氢原子（H7B），同时也提供氢原子（H1A）给羧基氧原子（O4）形成 O7—H7B…O1w' 强氢键作用和 O1w—H1A…O4"弱氢键作用［d（O7…O1w'）＝2.629（1）Å，∠（O7—H7B…O1w'）＝160°；d（O1w…O4"）＝3.237（1）Å，∠（O1w—H1A…O4"）＝147.5°；对称代码 i：x，y，$1+z$；ii：$1+x$，y，z］。配位水（O8）同时授氢原子给草酸根 O5 原子和未配位的吡啶 N1 原子，分别形成 O8—H8A…O5'" 和 O8　H8B…N1"强氢键作用［d（O8…O5'"）＝2.846（5）Å，∠（O8 -H7A…O5'"）＝145.83°；d（O8…N1"）＝2.883（6）Å，∠（O8B—H1B…N1"）＝154.88°；对称代码 iii：x，y，$-1+z$；iv：$1+x$，y，z］。吡啶环间的 π-π 相互堆积作用和这些氢键相互作用对稳定晶体结构起着相当重要的作用。

从拓扑图形学看，平行于（100）二维面可认为是 3-结点的（4.8^2）拓扑亚单元，见图 11.15（c）。草酸根配体可认为简单地桥连着 Lu 结点，pdc 配体和 Lu 原子充当 3-结点和 4-结点。从上述结构分析，化合物（3）的网络是（3，4）-结点的拓扑。与已知的（3，4）-结点常见的（n，$^3_4$）（$n=6\sim9$）网络和一些别的不常见的（3，4）-结点网络，如理想的 Ge_3N_4 结构、许多氧化物（Be_2GeO_4，Be_2SiO_4，Zn_2SiO_4，Li_2MoO_4 和 Li_2WO_4）和方硼石相比，化合物（3）

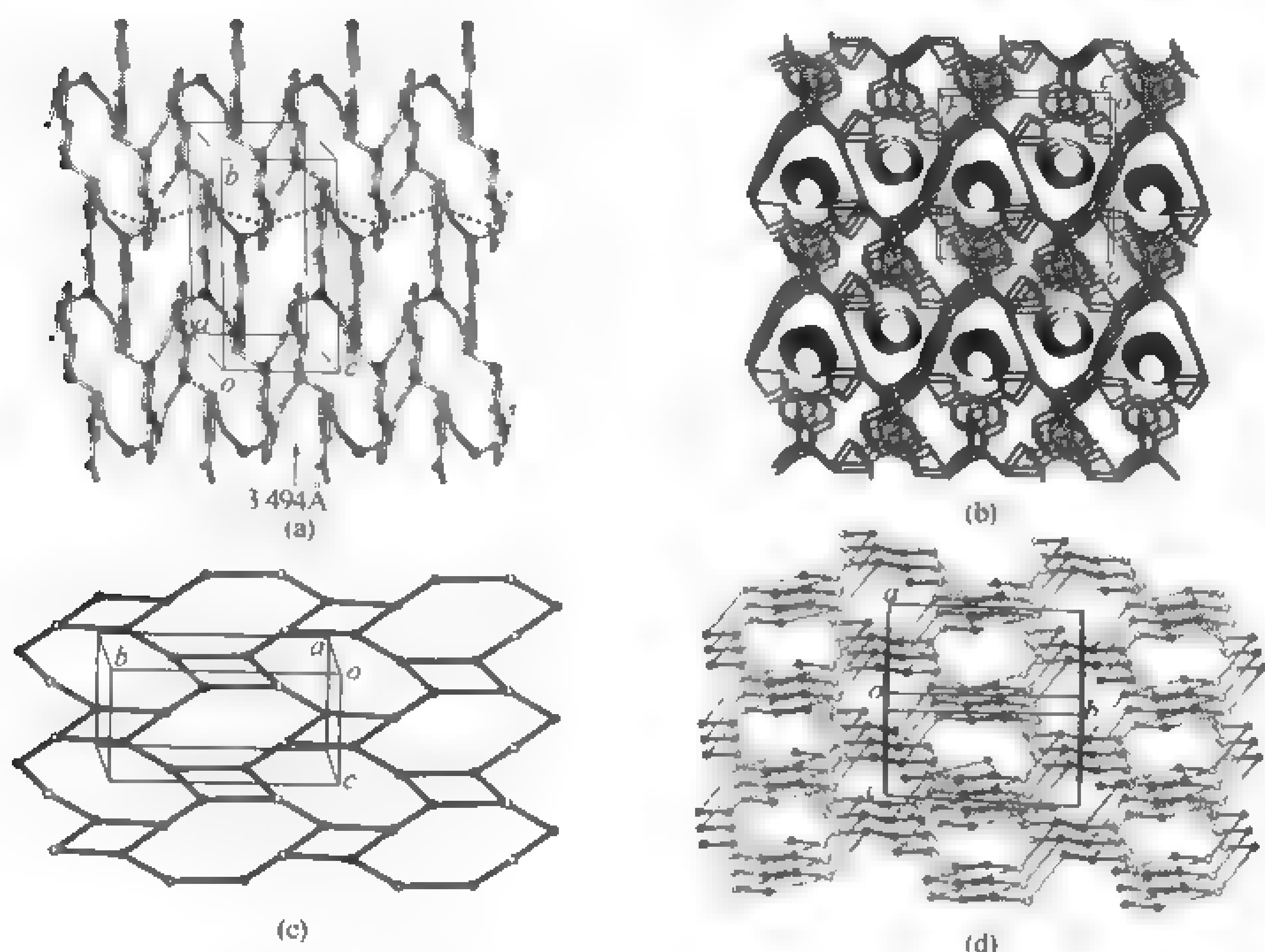


图 11.15 化合物（3）的结构（Wang Xian-Wen，Li Xing，Cheng Jing-Zhong，et al，2008）
（a）平行于（100）面的二维层；（b）三维结构；（c）3-结点的（4.8²）拓扑亚单元；
（d）（3，4）-结点 dmc 拓扑结构

的拓扑网络是新型的。化合物（3）中的3-结点和4-结点并不像上述拓扑网络那样存在交替性。pdc 和 Lu 原子的拓扑 Schläfli 符号分别为（4.8^2）和（4.8^5）。化合物（3）是一个罕见的（3，4）-结点（4.8^2）（4.8^5）拓扑网络［图 11.15（d）］，对应顶点符号或顶点长符为（$4.8_3.8_3$）（$4.8_2.8_2.8_3.8_2.8_3$）。化合物（3）的拓扑网络与无机化合物 Ag_2HgS_2 和金属-有机化合物［$H_2N(CH_2)_2NH_2$］$_{0.5}$·$ZnHPO_3$ 的网络一样，为（4.8^2）（4.8^5）-dmc 拓扑。

4.2.2 化合物（4）［Gd（3，5-pdc）（C_2O_4）$_{0.5}$（H_2O）$_2$］·H_2O 的结构

化合物（4）～（6）是同晶型化合物，空间群 $P2_1/n$，这里仅对化合物（4）的结构进行详细的描述。化合物（4）的不对称单元中含一个 Gd（Ⅲ）原子、一个 3，5-pdc 配体、半个草酸根配体、两个配位水分子和一个结晶水分子。Gd（Ⅲ）原子呈四方反棱柱的配位几何构型，被八个氧原子所包围，其中两个来自配位水分子、两个来自草酸根基团、其余四个来自四个结晶学不同的3，5-pdc 配体。Gd—O 键长 2.3095（15）～2.4772（16）Å，与相关 Gd（Ⅲ）化合物中的 Gd—O 键长一

致。与（3）不同，化合物（4）中3，5-pdc配体以μ_4四齿桥的配位模式通过四个羧基氧连接着四个不同的金属原子，同时每一个金属原子也连接着四个不同的3，5-pdc配体而形成四方格子形层，如图11.16（a）所示。

层间通过草酸根桥连成三维多孔金属-有机框架。沿着［010］方向，结晶水填充在框架通道中，如图11.16（b）所示。拓扑分析表明化合物（4）存在四方格子（$4^4.6.8$）亚结构，见图11.16（c）。四方格子（$4^4.6.8$）亚结构被简单的草酸根连接成罕见的（4，5）-结点拓扑网络，见图11.16（d）。其拓扑符号为（$4^4.6.8$）（$4^4.6^2.8^4$），顶点符号或长符为（$4.4.4.4.6.8_8$）（$4.4.4.4.6.6.8.8.8_9.8_9$）。这种新型的（4，5）-结点网络以前未见报道。“网状化学结构资源”的创始人M. O'Keeffe将这种新型的拓扑网络命名为xww（Xian-Wen Wang）。凡是具有与化合物（4）～（6）相似拓扑特征的网络均称为（4，5）-结点的（$4^4.6.8$）（$4^4.6^2.8^4$）-xww拓扑网络。

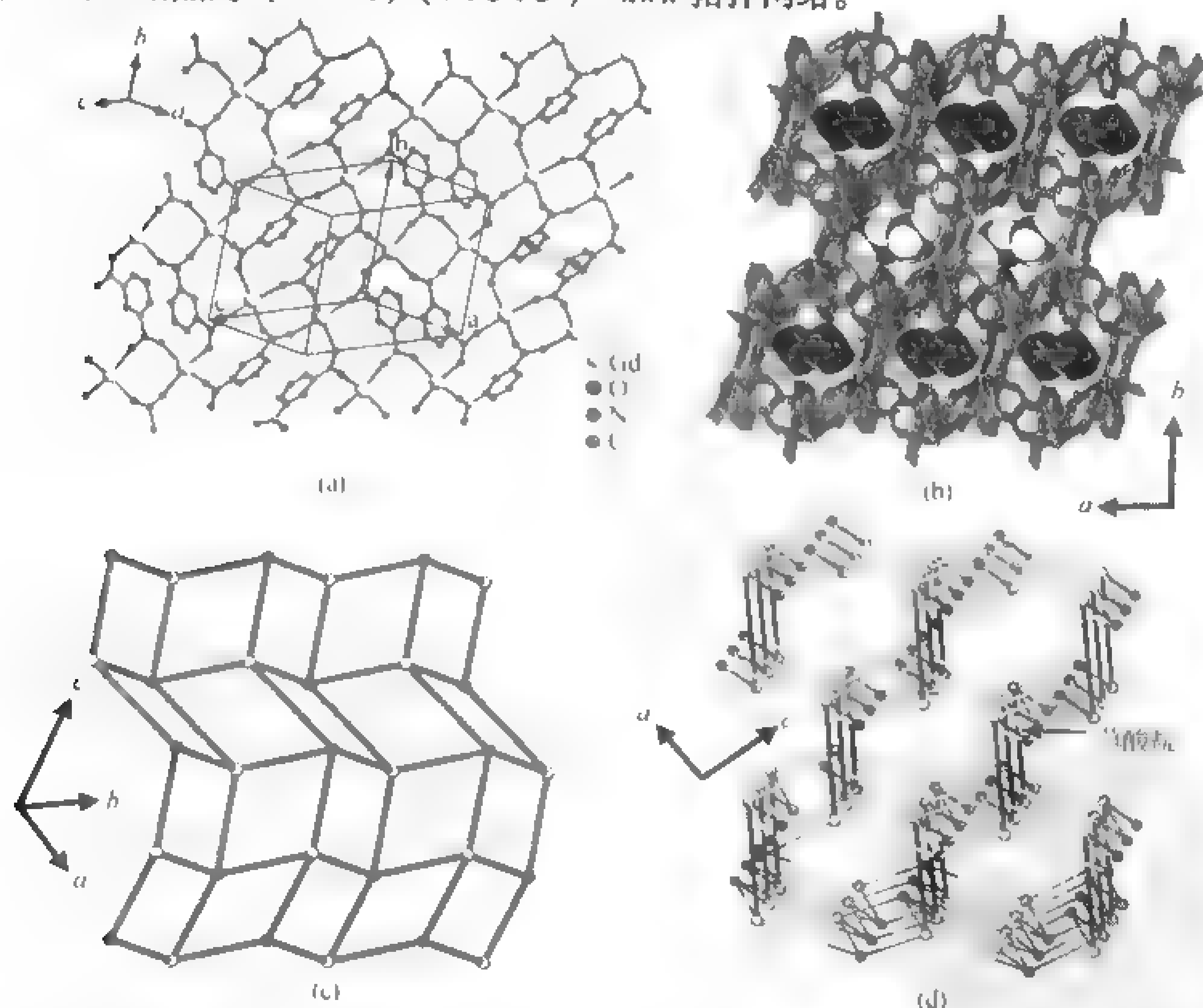


图11.16 化合物（4）～（6）的结构（Wang Xian-Wen，Li Xing，Chen Jing-Zhong，et al，2008）
（a）二维层结构显示3，5-pdc配体和金属离子的4连接模式；（b）三维结构；（c）四方拓扑亚单元；（d）拓扑网络显示其（4，5）-结点的新颖连接形式

与化合物（3）不同，化合物（4）的晶体结构中吡啶环间的 π-π 相互堆积作用相当弱，其最近的吡啶环质心间距离也大于 3.79Å。与化合物（3）一样，在化合物（4）中存在相当丰富的氢键相互作用。晶格水分子充当氢键授体，捐献氢原子给配位水 O7 和羧基 O1 原子，形成 O1w—H1A…O7' 和 O1w—H1B…O1"氢键作用［d(O1w…O7')＝3.152(3)Å，∠(O1w—H1A…O7')＝158.59°；d（O1w…O1"）＝2.827(2)Å，∠(O1w—H1B…O1")＝173.96°；对称代码 i：－1/2－x，－1/2＋y，1/2－z；ii：－1＋x，－1＋y，z］。配位水 O7 同时也是氢键授体，捐献氢原子草酸根 O6 和晶格水分子，形成 O7—H7A…O6" 和 O7—H7B…O1w 强氢键作用［d（O7…O6"'）＝2.842（2）Å，∠(O7—H7A…O6'')＝162.81°；d（O7…O1w）＝2.707（3）Å，∠（O1w—H1B…O1"）＝171.35°；对称代码 iii：－1＋x，y，z］。未配位的吡啶氮原子与配位水分子 O8 间存在强的 O8—H1B…N"氢键作用，d（O8…N1"）＝0.8539Å，∠(O8—H1B…N1")＝171.54°（对称代码 iv：－1/2＋x，5/2－y，－1/2＋z）。

4.3 化合物（3）~（6）的粉末 X 射线衍射

化合物（3）~（6）的粉末 X 射线衍射（PXRD）图如图 11.17 所示。从图可以看出，实验得到的晶态样品是纯净物。实验测试得到的 X 射线衍射图与通过单晶 X 射线衍射结构解析所得数据进行模拟所得的衍射图峰位（2θ）完全一致，其衍射强度差异主要是粉末 X 射线衍射强度数据收集时的样品晶体取向不同造成。PXRD 进一步说明化合物的单晶结构测试与结构解析的正确性。

4.4 化合物（3）和化合物（4）的热稳定性

热重分析表明，化合物（3）在 50～280℃间失重 11.58％，与失去配位水和结晶水的理论计算值（12.33%）相近。高于 370℃时，样品经历第二阶段失重。差热分析（DTA）显示在 185℃和 460℃处有两个强吸热峰，表明（3）的框架倒塌温度为 460℃。化合物（4）从 55℃到 288℃失重 12.60％，对应失去配位水和结晶水（计算值 12.84％）。超过 360℃时，样品再一次失重。DTA 曲线显示在 403℃时发生强的放热反应，对应于（4）的框架倒塌。

4.5 化合物（3）~（6）的结构与荧光性质

化合物（3）~（6）的室温固态荧光谱如图 11.18 所示。相对于未配位的配体分子而言，所有化合物可激发出强的荧光（室温条件下用紫外光激发固态配体，在 415 nm 处有一弱的发射峰）。当用 370 nm 波长的紫外光激发时，化合物（3）在 430 nm 处发射出强的蓝色的荧光峰，该发射峰可能是由于配体间 π

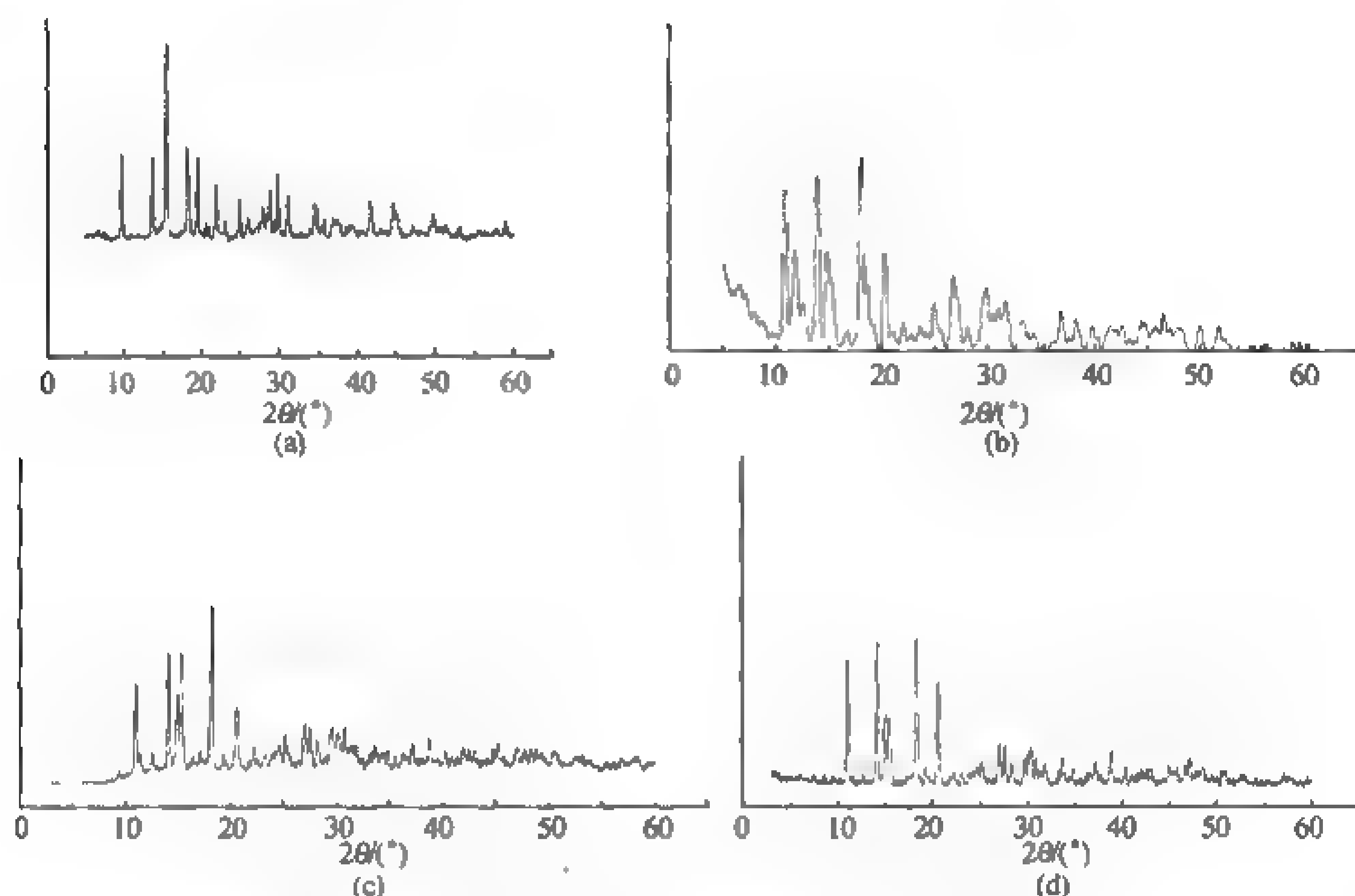


图 11.17 化合物（3）~（6）的 PXRD 图（Wang Xian-Wen，Li Xing，Chen Jing-Zhong，et al，2008）

（a）化合物（3）；（b）化合物（4）；（c）化合物（5）；（d）化合物（6）

$\pi_L{}^*$价转移跃迁（LLCT）所致。与化合物（3）不同，当用 370 nm 波长的紫外光激发时，化合物（4）在 510 nm 处有一强的绿色荧光峰，同时在 400 nm 处有一弱的发射峰。位于 510 nm 处的宽波发射和 400 nm 处弱的发射可能分别由配体与金属中心间的价转移跃迁（LMCT 或 MLCT）和配体间的 $\pi_L \rightarrow \pi_L{}^*$ 价转移跃迁（LLCT）所致。化合物（5）和化合物（6）具有相似的荧光性能，在 500 nm 处有强的绿色荧光发射峰（LMCT 或 MLCT），同时在 420 nm 处有一弱的发射峰（LLCT）。相对于未配位的配体，在配合物中强的蓝色或绿色荧光发射峰可能是由配体去质后与金属离子的配位作用形成稳定的三维结构，从而有效增强配体的刚性，降低配体发射激发态间能量，这是辐射衰减所致。化合物（3）~（6）可能是潜在蓝色或绿色荧光材料。

3,5-H_2pdc 和镧系氧化物、高氯酸在水热反应条件下生成四个新型拓扑结构金属-有机框架化合物。化合物（3）是新型的（3，4）-结点（4.8^2）（4.8^5）-dmc 拓扑网络，化合物（4）~（6）代表一类新的（4，5）-结点（$4^4.6^2$）（$4^4.6^4.8^2$）-xww 拓扑网络。

研究也证明了镧系化合物调节下的 CO_2 分子水热原位耦合成草酸根理论的可

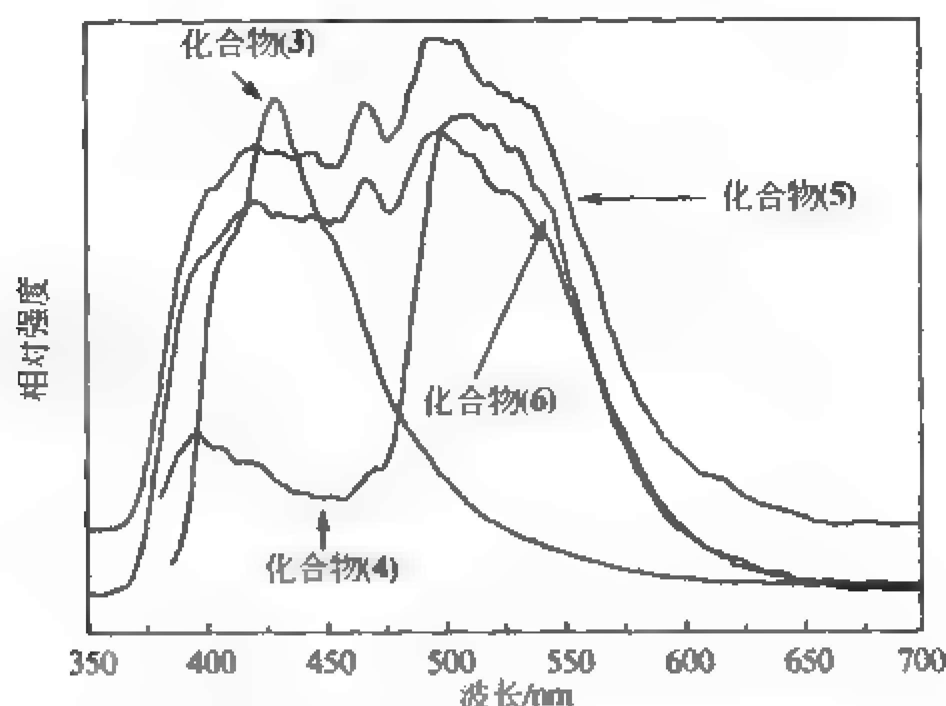


图 11.18　化合物（3）～（6）的室温固态荧光发射光谱
（Wang Xian-Wen，Li Xing，Chen Jing-Zhong，et al，2008）

行性。结果不仅对了解 CO_2 分子水热原位耦合成草酸根的机理有重要意义，而且可为合成新型荧光材料和发现新型拓扑网络提供有价值的信息。

5. 四核锰（Ⅱ）簇构造的新型 BN 拓扑金属 – 有机框架化合物

5.1　新型 BN 拓扑金属 – 有机框架化合物

功能金属 – 有机框架化合物（MOFs）吸引人的地方不仅在于其功能材料方面的潜在应用（如用在分离和催化，气体存储，光、电、磁等领域），其迷人的具有结构美学特点的拓扑构型也是吸引化学工作者和结晶学工作者极大兴趣的原因之一。很多金属 – 有机框架化合物呈现出自然界矿物或无机化合物的结构特征，如 3，4，5，6 等结点数的 srs，ths，cds，nbo，dia，pts，bnn，pcu 等拓扑结构。其中，5-结点的 BN（bnn）拓扑结构相对来说比较少见。

不同氧化态（Ⅱ～Ⅳ）或混价多核锰簇合物被广泛地研究，主要是以下几个方面的原因：①为了说明顺磁金属离子间磁耦合作用，进而建立起磁 – 构关系；②为了模拟生物体系中金属酶活性中心，因为锰在许多生物酶活性中心中占主导地位；③为了合成新型的在低于某一温度下为单分子磁体的材料。很多多核锰簇具有大的自旋基态（S）和强的单轴各向异性、慢的磁弛豫而表现出单分子磁体（SMMs）行为。尽管如此，很少有报道以多核锰簇基构造的结构迷人的高维金属 – 有机框架化合物。吡啶-2,4,6-三甲酸（H_3PTC），含氮、氧配位原子的多功能刚性有机配体，具有多样的配位与桥联形式。近来，H_3PTC 被用来构筑二

维和三维金属-有机框架化合物。吡啶-2-羧基、吡啶-6-羧基的螯合能力具有形成多核金属氧簇基二次构筑单元（SBUs）的可能，吡啶-4-羧基的桥联能力有利于形成高维结构的新型 MOFs。然而，与吡啶-2,6-二甲酸和苯多羧酸相比，对吡啶-2,4,6-三甲酸的配位化学研究得较少。

本节利用吡啶-2,4,6-三甲酸组装含金属簇基构筑块的高维 MOFs，一种新颖含四核锰簇基构筑块的5-结点 BN 拓扑构型的三维金属有机-框架化合物：化合物（7）[$Mn_2(OH)(H_2O)$（PTC）]及其磁性。

5.2 化合物（7）[Mn_2（OH）（H_2O）（PTC）] 的结构分析

化合物（7）结晶属于三斜晶系，空间群 $P\bar{1}$，晶胞参数：a =6.7169（7）Å，b =9.0656（8）Å，c =9.1565（1）Å，α =74.930（7），β =74.262（8），γ =70.520（7）°，V =497.03（9）$Å^3$，$R1$ =0.0359，$wR2$ =0.1621，S =1.185。不对称结构单元中有两个 Mn^{2+} 阳离子（Mn1 和 Mn2），一个 PTC^{3-} 阴离子，一个氢氧根阴离子（OH^-）和一个配位水分子。每个 PTC^{3-} 连接着七个锰原子，氢氧根阴离子充当三齿桥连接着三个锰原子。有趣的是，4-羧基上的 O3 和 O4 原子偏离 PTC^{3-} 的吡啶环平面，4-羧基与吡啶环平面形成一个 72.59°的二面角，见图 11.19。

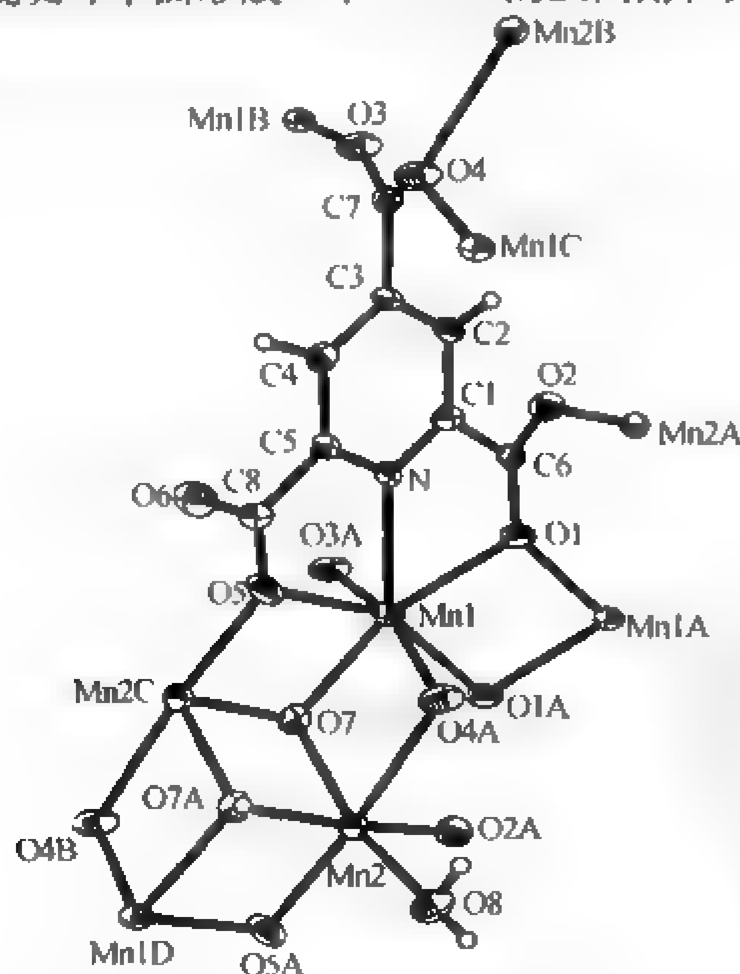


图 11.19 化合物（1）的配位环境图（椭圆位移概率为 60%）
和一个不完整双立方烷 Mn_4 簇
（Wang Xian-Wen，Dong You-Ren，Zheng Yue-Qing，et al，2007）

化合物（7）的三维聚合物结构是由不完整的双立方烷 Mn_4 簇构筑块与 PTC^{3-} 阴离子相互连接而成。畸变的五角双锥配位的 Mn1 原子被一个吡啶 N 原子、氢氧根阴离子和一个水分子和四个羧基 O 原子所包围。八面体配位的 Mn2 原子被六个氧原子环绕（三个来自三个结晶学不同的 PTC 配体，两个来自氢氧根阴离子，一个来自配位水分子）。O4A 被八面体和五角双锥所共享。畸变的五角双锥配位的 Mn1 原子和八面体配位的 Mn2 原子被两个 μ_3-O7 和四个羧基氧原子（O4 和 O5）连接成不完整的双立方烷 Mn_4 簇构筑块。Mn1—N 键长是 2.290（3）Å、Mn1—O 和 Mn2—O 键长分别为 2.171（3）~2.404（3）Å 和 2.113（3）~2.450（3）Å。Mn1—O1A 键长［2.404（3）Å］比其余 Mn1—O 键长大，所有的 Mn—O 键长与以前报道的包含［$Mn_2^{II}Mn_2^{III}$］构筑块的 Mn—O 键长一致。Mn2—O4A 键长［2.450（3）Å］比八面体中其他位于赤道平面的 Mn2—O 键长大（平均键长为 2.135Å）。

四核 Mn（Ⅱ）簇的中心位置位于结晶学 1f 位置。沿着［001］方向，Mn_4 簇被羧基氧原子连接成一维簇状链。簇状链被羧基相互连接成平行于（010）面的二维无机簇状层，见图 11.20。平行于（101）方向，二维无机簇状层被 PTC 配体连接成二维无机－有机杂化层，见图 11.21。无机－有机杂化层可还原成（6，3）拓扑网络，（6，3）拓扑网络进而被 4-羧基连接成三维复杂的网络。拓扑分析法将大大简化复杂的三维结构。在化合物（7）的拓扑分析中，我们采用与传统方法不同的分析：将 Mn_4 簇简化成连接体，PTC 简化成单一的连接体。从而，（6，3）无机有机杂化层被羧基连接（Mn-O-C-O-Mn）成三维网络。该网络为 5-结点的 BN 拓扑，很容易被识别，见图 11.22。

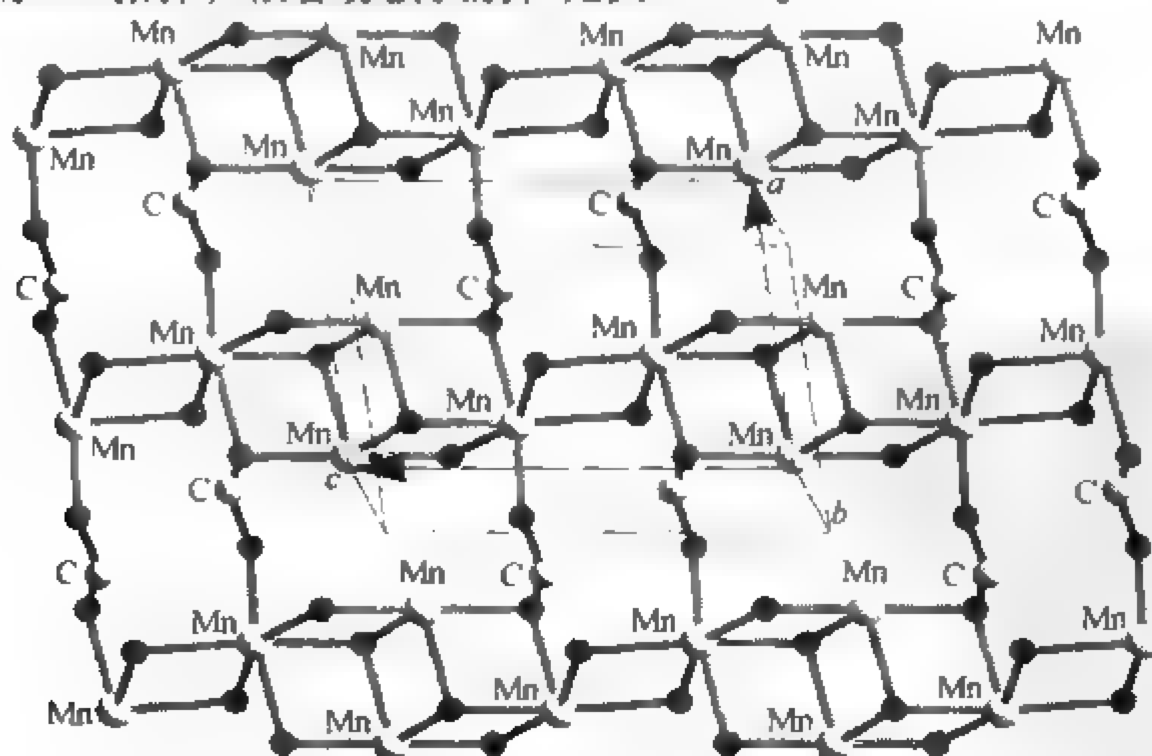


图 11.20 不完全双立方烷 Mn_4 簇和羧基构筑的无机锰－氧层
（Wang Xian-Wen，Dong You-Ren，Zheng Yue-Qing，et al，2007）

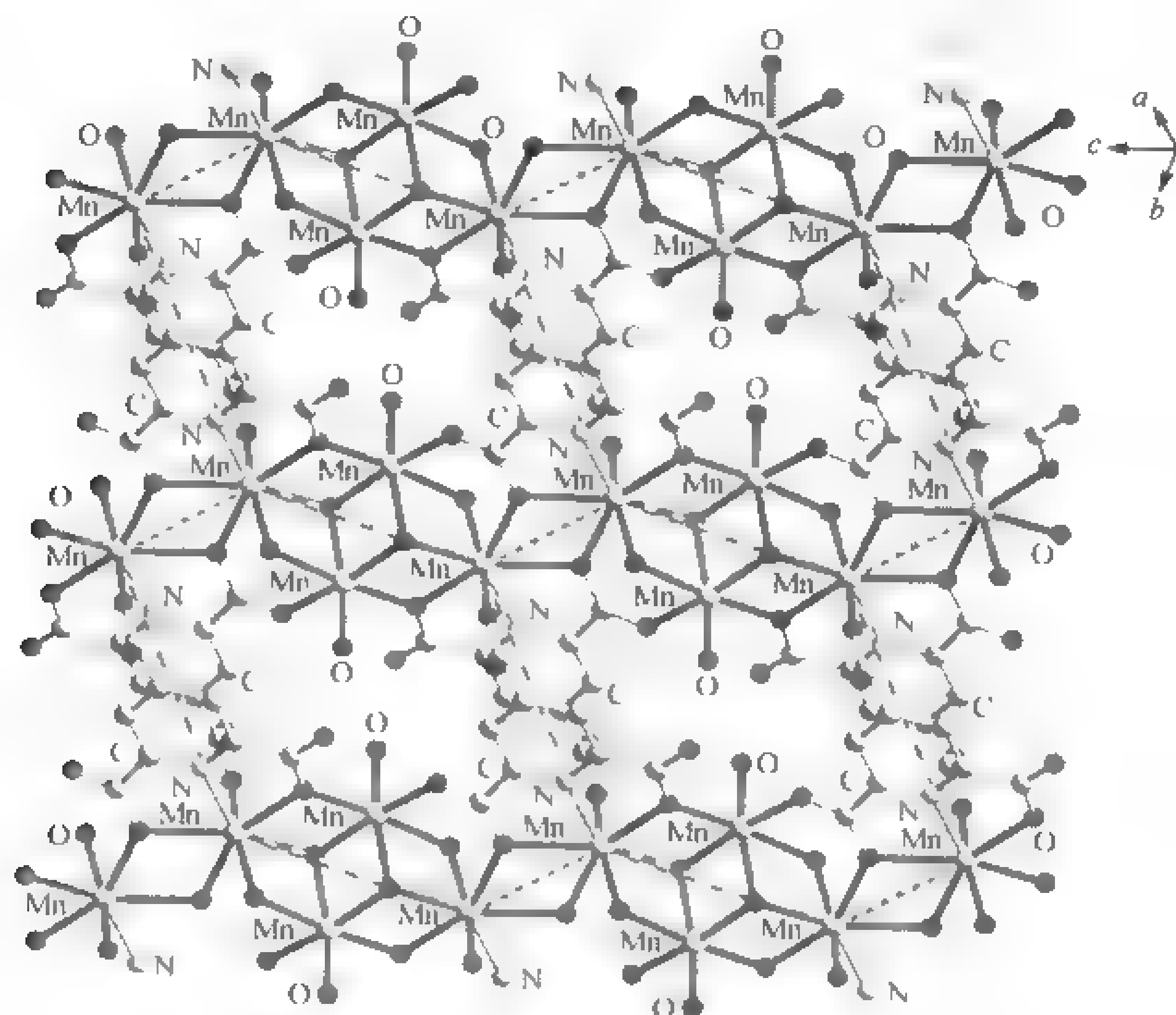


图 11.21　Mn_4 簇被 PTC 配体连接成石墨形式的（6，3）拓扑
（Wang Xian-Wen，Dong You-Ren，Zheng Yue-Qing，et al，2007）

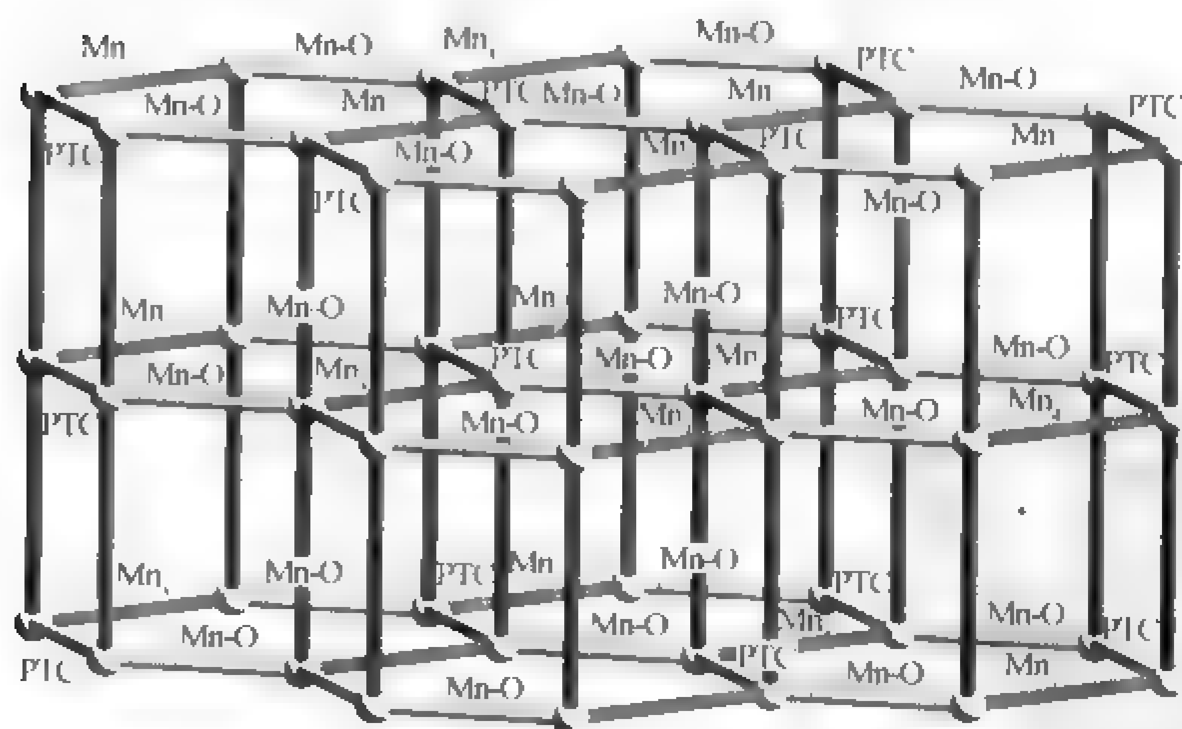


图 11.22　BN 拓扑网络（Wang Xian-Wen，
Dong You-Ren，Zheng Yue-Qing，et al，2007）

5.3　化合物（7）$[Mn_2(OH)(H_2O)(PTC)]$ 的磁性研究

高于 35 K 时，$1/\chi_m$（χ_m为每个 Mn_4 单元对应的磁化率）遵循 Curie-Weiss 定律，$C = 4.60\ cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$，$\Theta = -15.99$ K（C 为 Curie 常量，Θ 为 Weiss 常量）。负的 Weiss 常量说明反铁磁相作用在 Mn_4 单元中起支配作用。温度从 300 K 降到 35 K 时，χ_m（在 300 K 时，$\chi_m^T = 17.48\ cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$对应四个 $S = 5/2$ 自旋 Mn^{II}）缓慢下降，低于 35 K 时，快速下降到最小值（在 1.8 K 时达最小值 $1.96\ cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$），说明在整个温度范围内自旋基态为 $S = 5/2$ 的 Mn^{II} 仅存在反铁磁相互作用，见图 11.23。磁交换途径模型，如图 11.24 所示，存在两种相互作用的路径（Mn1…Mn2 以 J_{wb} 表示，Mn2 原子间以 J_{bb} 表示）。近似地考虑 $J_{12} = J_{1'2'} = J_{12} = J_{1'2} = J_{wb}$，$J_{22'} = J_{bb}$，从而可以用 Kambe 矢量耦合法来解出方程（11.1）中的自旋 Hamiltonian 函数 $\hat{H}$，见图 11.24。J 为磁相互作用大小的参数。

$$\hat{H} = -J_{wb}(\hat{S}_T^2 - \hat{S}_A^2 - \hat{S}_B^2) - J_{bb}(\hat{S}_A^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_{1'}^2) \tag{11.1}$$

式中，

$$\hat{S}_A = \hat{S}_1 + \hat{S}_{1'}, \hat{S}_B = \hat{S}_2 + \hat{S}_{2'}, \hat{S}_T = \hat{S}_A + \hat{S}_B$$

Kambe 法给出能级特征值，见方程（11.2）：

$$E(S_T) = -J_{wb}[S_T(S_T+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)] - J_{bb}[S_A(S_A+1)] \tag{11.2}$$

$$\chi_m = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3\kappa T}\frac{\sum[S_T(S_T+1)(2S_T+1)]e^{-E(S_T)/\kappa T}}{\sum(2S_T+1)e^{-E(S_T)/\kappa T}} \tag{11.3}$$

总共有 145 种自旋态组合（S_T 为 0 ~ 10）。把这 145 种自旋态分别代入能级方程（11.2）和相应的 Van Vleck 方程（11.3），采用最小二乘法对 1.8 ~ 300 K 温度范围内的实验数据进行拟合［参数 g，J_{wb}和 J_{bb}作为拟合变量，每一种自旋态对应方程（11.2）中的一种能量值，对应自旋态及能量结果代入方程（11.3）计算摩尔磁化率，共计 145 项］。最佳拟合结果（实线）给出参数 $g = 2.02$，$J_{wb} = -0.96\ cm^{-1}$，$J_{bb}/k = -1.07\ cm^{-1}$，吻合因子 $R = 8.25878 \times 10^{-8}$［$R = \sum(\chi i_{obs} - \chi i_{calc})^2 / \sum(\chi i_{obs})^2$，$\chi i_{obs}$和$\chi i_{calc}$分别为实验测试数据与理论计算数据］。小的磁交换 J 表明通过羧基氧桥和氢氧根桥的磁相互作用很弱。

在一维链中，通过氧桥的簇与簇核之间可能存在磁相互作用，试图在 Van Vleck 方程（11.3）中引入一个 Curie-Weiss 常量来解释这种作用，但没有得到理想的结果（由于在 Van Vleck 方程中增加一个变量，就增加了拟合难度）。

化合物（7）的磁行为与以前报道的四核锰（Ⅱ）化合物相似，但与一些混价四核锰（Ⅱ/Ⅲ）化合物的磁行为不同，如 $[Mn_4(hmp)_4(OH)_2Mn(dcn)_6]$ ·

2MeCN · 2THF 和 $[Mn_4(hmp)_6Cl_2]_n(ClO_4)_n$ 表现出单分子磁体行为。

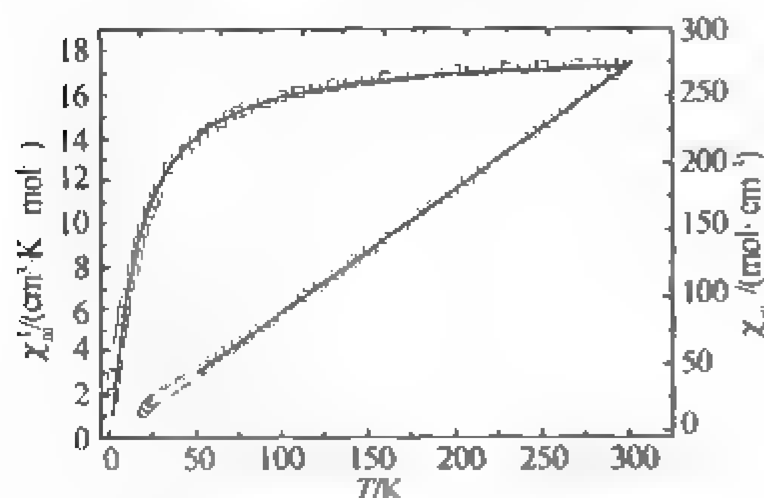


图 11.23 化合物（7）的变温磁化率曲线（Wang Xian-Wen，Dong You-Ren，Zheng Yue-Qing，et al，2007）

χ_m 为四核锰的磁化率

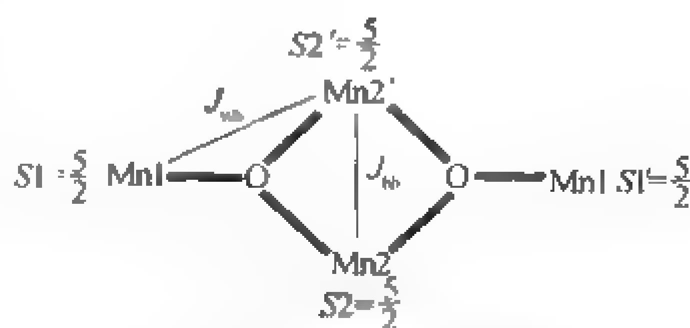


图 11.24 Mn_4 簇中锰原子间磁换途径（Wang Xian-Wen，Dong You-Ren，Zheng Yue-Qing，et al，2007）

新颖四核 Mn（Ⅱ）簇基三维金属有机－框架化合物（7）$[Mn_2(OH)(H_2O)(PTC)]$ 通过水热合成反应成功获得。沿着［001］方向，Mn_4 簇被羧基氧原子连接成一维簇状链，簇状链被羧基相互连接成平行于（010）面的二维无机簇状层。平行于（101）方向，二维无机簇状层被 PTC 配体连接成二维无机－有机杂化层。将 Mn_4 簇简化成连接体，PTC 简化成单一的连接体，化合物（7）为罕见的 5-结点 BN 拓扑构型。磁性研究表明 Mn_4 簇基中的 Mn（Ⅱ）原子间存在弱的反铁磁相互作用。

6. 基于柔性两性离子配体的新型手性二重穿插 dia 拓扑构型三维金属－有机框架化合物

设计合成手性（chiral）或同手性（homochiral）多孔金属－有机框架化合物（MOFs）是当前很热门的一个研究方向，因为手性或同手性多孔金属－有机框架化合物可用于不对称催化、选择性分离、生物模拟化学、非线性光学材料以及磁性材料等领域。手性 MOFs 能够用手性配体或非手性配体在没有任何手性辅助剂的情况下通过自主拆分得到。用非手性配体合成手性化合物是研究生物体系中手性基因的关键课题。如何在没有任何手性辅助剂的条件下，从非手性元素构筑高维手性 MOFs 中的手性单元或引入手性信息，是该领域研究的主要挑战和需要解决的关键问题。迄今，单元块中的手性信息能够传递到高维手性 MOFs 中的例子仍然很少。螺旋是一个很好的传递手性信息的因素；柔性多齿有机桥连配体是一种有效的构筑螺旋元素和产生手性 MOFs 的选择。

离子液体是一种绿色清洁剂和有机合成环境友好的反应载体，最近受到研究者们的广泛关注。两性离子化合物是合成功能离子液体的前驱体。然而，两性离子化合物或离子液体仍然很少用于有目的地设计合成 MOFs。此外，铅阳离子是一种最常见的环境污染有毒重金属离子，研究铅（Ⅱ）离子的配位化学为开发铅毒性离子处理剂或萃取剂提供有用的理论支持。功能咪唑基多羧酸离子液体或离子液体前驱体是一种潜在有效的环境溶液铅-毒性离子处理剂。

本节尝试以含咪唑基的多羧酸功能离子液体前驱体构筑新型拓扑结构 MOFs。用柔性两性离子配体氯化 *N,N'*-二乙酸咪唑与 $Pb(NO_3)_2$ 在温和的反应条件下自组装得到一个新型手性二重穿插三维多孔金属－有机框架化合物（**8**）［$PbCl(C_7H_7N_2O_4)$］。化合物（**8**）是第一个以对称性柔性配体在没有任何手性辅助的情况下与金属离子组装的偶数次穿插的三维手性金属－有机框架化合物。化合物（**8**）的框架是 dia 拓扑网络结构。

6.1　合成化合物（8）

6.1.1　合成氯化 *N,N'*-二乙酸咪唑

咪唑缓慢地加入含氯乙酸和氢氧化钾的水中。用 KOH 溶液控制反应液 pH 为 10～12，加热回流 5 h 后，用盐酸调节 pH＝2～3。浓缩冷却至室温，得无色晶状产物氯化 *N,N'*-二乙酸咪唑。红外光谱（cm^{-1}，KBr 压片）：3389s，3145s，2992s，2626m，1736vs，1625m，1577m，1405m，1354w，1317w，1292w，1225s，1203s，1179s，1088s，976w，891w，833w，756m，660m，624m。

6.1.2　合成化合物（8）［$PbCl(C_7H_7N_2O_4)$］

取新合成的氯化 *N,N'*-二乙酸咪唑加入含 $Pb(NO_3)_2$ 的水溶液中，搅拌后过滤，室温静置几小时后得无色块状晶体。元素分析的理论计算质量分数（%）：C 19.73，H 1.64，N 6.58；实验测得质量分数（%）：C 19.79，H 1.55，O 6.62。红外光谱（cm^{-1}，KBr 压片）：3477m，3154m，3102m，2988m，2939w，1590s，1437m，1387s，1303s，1180s，1102w，1036w，1028w，923m，860w，790m，7441w，701s，628w，584w。

6.2　化合物（8）的结构分析

化合物（**8**）结晶于四方手性空间群 $I4_122$（No. 98），晶胞参数：$a=11.9666(17)$ Å，$b=11.9666(17)$ Å，$c=15.485(3)$ Å，$V=2217.4(6)$ $Å^3$，$Z=8$，$R1=0.0204$，$wR2=0.0518$，$S=1.166$。Flack 参数为 $-0.003(17)$。

如图 11.25 所示，每个 *N,N'*－二乙酸咪唑配体连接着四个 Pb 原子，其羧基

以双齿螯合加单齿桥联的模式。每个八配位的 Pb^{2+} 原子被两个 μ_2-Cl 原子和六个来自四个结晶学不同的 *N*,*N'*-二乙酸咪唑配体羧基氧原子包围，配位球体采用相当变形的单帽五角双锥几何构型。帽顶位置被单原子桥羧基氧原子 O2[#1] 占据，羧基 O1[#1] 和 Cl1 原子占有轴向顶点，轴向角度为 155.26（11）°。五角双锥的赤道平面由 μ_2-Cl[#2]、两个双齿螯合的氧原子（O1 和 O2）两个单原子桥氧（O2[#2] 和 O2[#3]）构成。Pb1-O 键长为 2.555（5）～2.706（4）Å，与相关报道的化合物 [$C_{18}H_{24}PbN_2O_{10}$] 的键长一致。Pb—Cl 键长为 2.985（2）Å，与化合物 Pb_5Cl_6[$(CH_3)_2NCH_2CH_2O$]$_4$ 的键长相似。

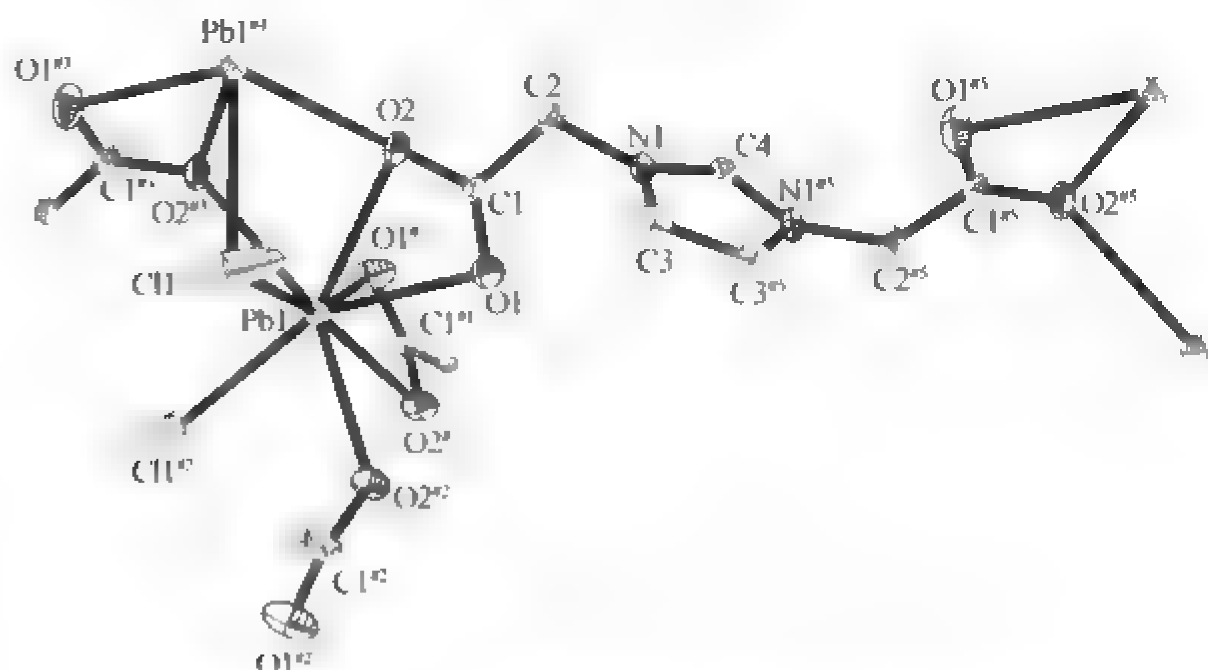


图 11.25 化合物（8）中两性离子配体、氯原子和铅原子的配位环境图
（Wang Xian-Wen，Lei Han，Cai Tie-Jun，et al，2007）

沿着 *c* 轴方向，单帽五角双锥配位的 Pb 原子被 *N*,*N'*-二乙酸咪唑阴离子配体桥联成一维右手螺旋链，见图 11.26（a）。每个重复的螺旋单元包含五个 Pb 原子和四个两性离子配体，跨度为 15.458（3）Å，右手螺旋产生于 4_1 轴。无限右手螺旋链间被 μ_2-Cl 和桥连羧基氧原子连接成三维同手性金属－有机框架。该金属有机-框架具有四方右手螺旋纳米级通道，通道宽度为 1.1871（2）nm × 1.1871（2）nm，见图 11.26（b），这种通道与 Lin 等报道的两个纳米管状 Ni（Ⅱ）螺旋化合物相似。空间填充图清楚地显示独立非穿插框架的四方通道，见图 11.26（c）。

图 11.27（a）显示 Pb 原子被两性离子配体和氯原子连接成三维框架。用拓扑分析法来描述化合物（8）的结构将更加直观。把两性离子配体和氯离子看成简单桥，则如图 11.27（a）所示，每个铅原子被两个两性离子配体和两个氯离子桥联成 4-结点的二次穿插金刚石（dia）拓扑，见图 11.27（b）。

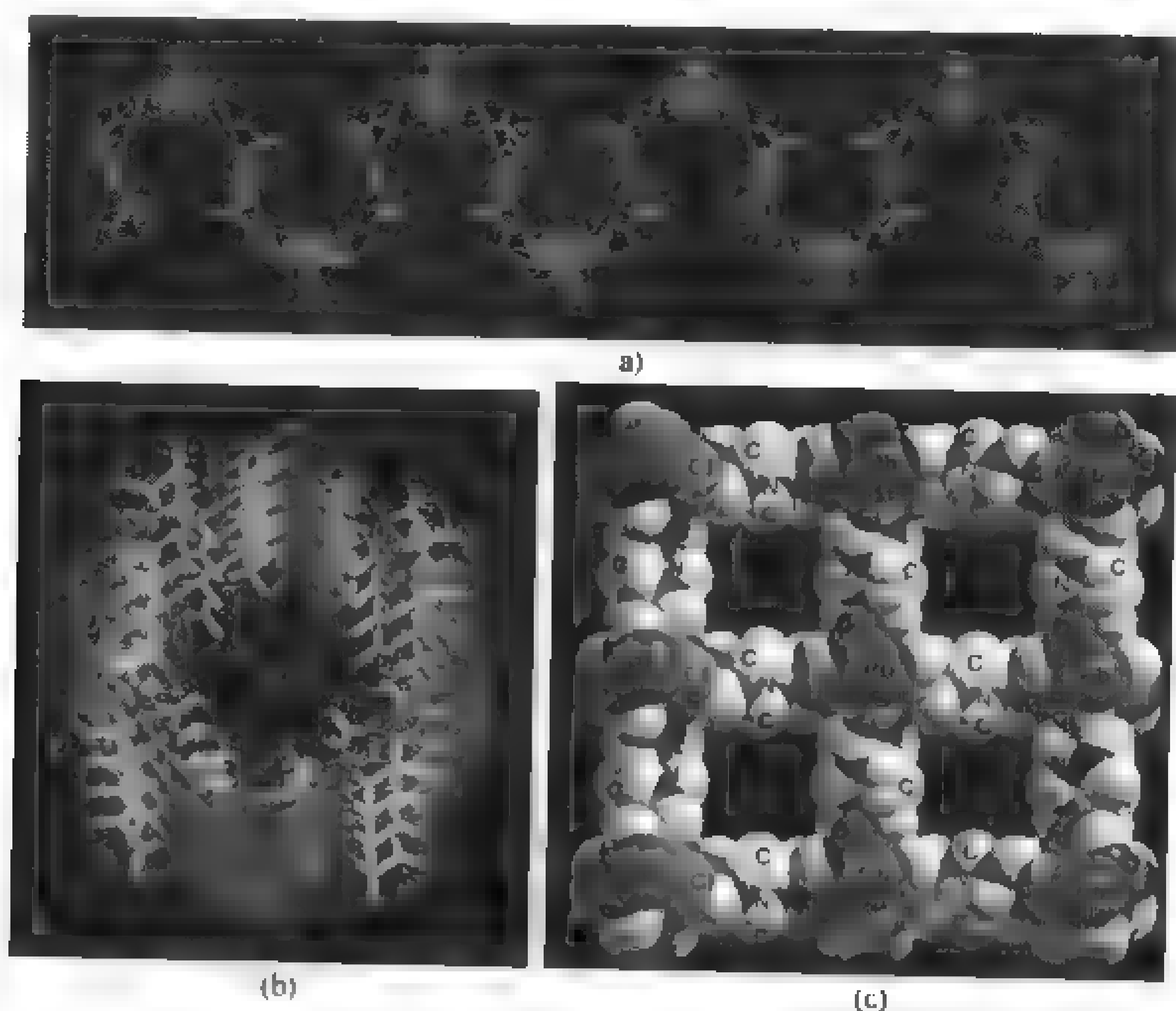


图 11.26　化合物（8）的晶体结构特征（Wang Xian-Wen，Lei Han，Cai Tie-Jun et al，2007）

（a）化合物（8）的右手螺旋链；（b）从 c 轴往下看，显示化合物纳米管；（c）空间填充图显示独立非穿插框架的四方通道

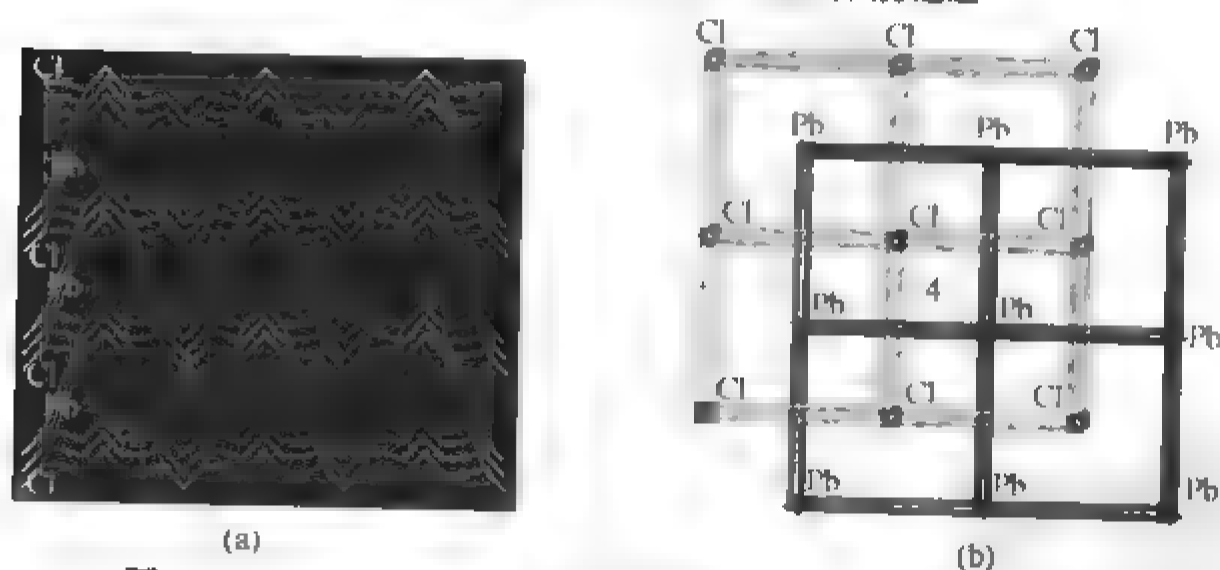


图 11.27　化合物（8）的晶体结构特征（Wang Xian-Wen，Lei Han，Cai Tie-Jun et al，2007）

（a）化合物（8）的三维框架抽象图；（b）二次穿插的 dia 拓扑网络

化合物（8）采取二次穿插的形式来避免在结构中形成大的空穴，见图 11.28（a）。值得注意的是二次穿插的框架的化学组成和构型均等价，从而化合物为同手性框架，如图 10.28（b）所示，表明在结晶过程中发生了自主拆分。尽管发生二次穿插，化合物中依然有 30.6% 的空间率。

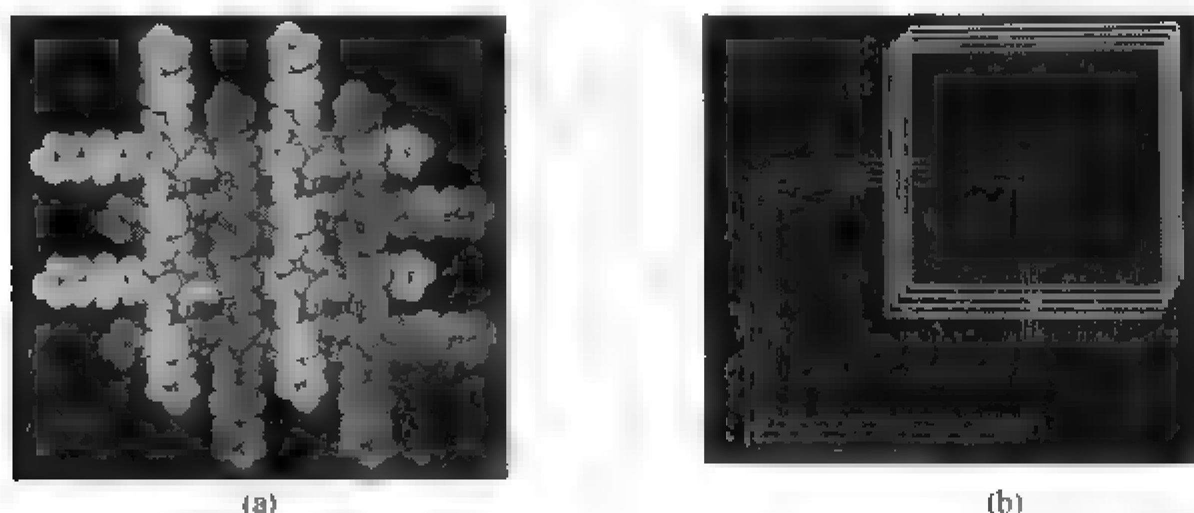


图 11.28　化合物（8）的二次穿插结构
（Wang Xian-Wen，Lei Han，Cai Tie-Jun et al，2007）
（a）空间填充图显示化合物的二重穿插框架；（b）手性穿插方式示意图

6.3　化合物（8）的固态 CD 谱和电子光谱

化合物（8）的固态圆二色谱（CD）是用单晶样品以 KBr 压片在 200 ~ 450 nm范围测试所得，见图 11.29（a）。CD 谱有明显的 Cotton 效应，CD 信号说明整个化合物样品的结构是同一种构型的。从而进一步说明化合物结构测试与解析的正确性。氯化 *N*,*N'*-二乙酸咪唑的电子光谱在 215 nm 处有一最大的吸收峰［图 11.29（b）］，可能源于咪唑环的 $\pi \to \pi^*$ 跃迁。形成化合物（8）后，在 263 nm 处有一个新的强吸收出现，可能是由无限［PbCl］$^+$ 无机链中配体到金属的 LMCT［Cl→Pb（Ⅱ）］所致。

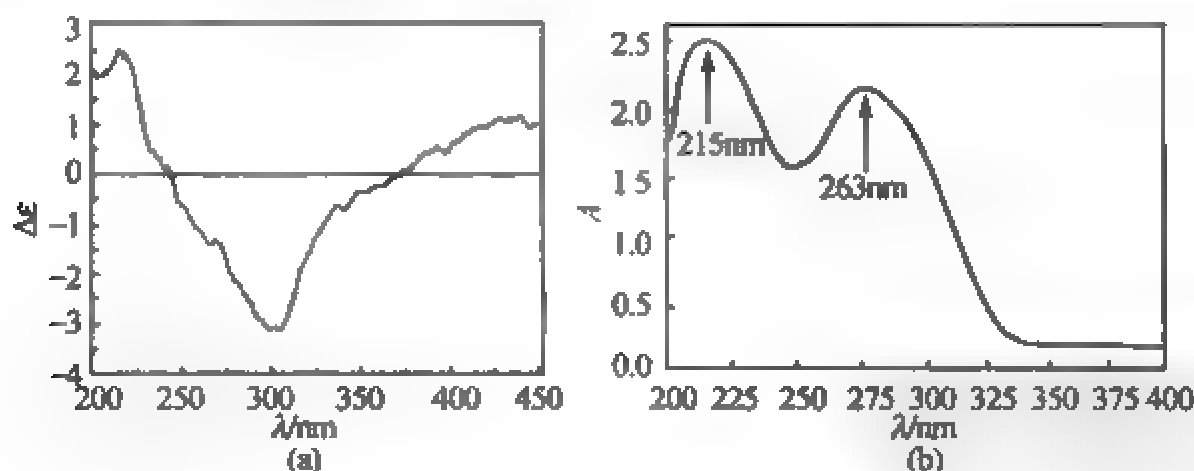


图 11.29　化合物的固态圆二色谱和固态电子光谱
（Wang Xian-Wen，Lei Han，Cai Tie-Jun et al，2007）
（a）固态圆二色谱；（b）固态电子光谱

6.4　化合物（8）的粉末 XRD 与热行为

实验的 PXRD 图与单晶 X 射线衍射结构解析所得数据进行模拟所得的衍射图

峰位（2θ）完全一致，见图11.30。实验得到的晶态样品是纯净的，结构解析也是正确的。TG-DSC分析结果显示化合物（8）具有高热稳性，这是由于其三维中性聚合物结构。化合物从250℃开始降解，经过不断失重，直到580℃总共失重43.4%，相应于失去有机基团（理论计算为43.0%）。DSC曲线有四个放热峰，分别在299.3℃、308.4℃、418.9℃和486.3℃处，见图11.31。

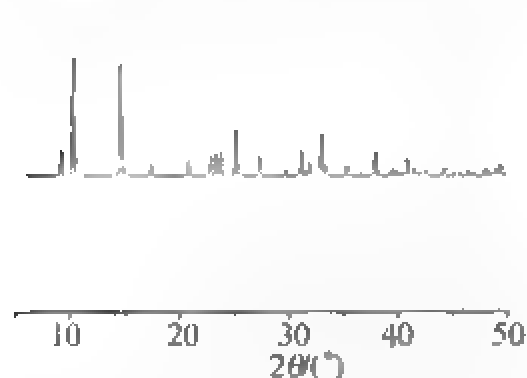


图11.30　化合物（8）的PXRD图
（Wang Xian-Wen，Lei Han，
Cai Tie-Jun，et al，2007）
实线为晶体结构模拟，虚线为实验值

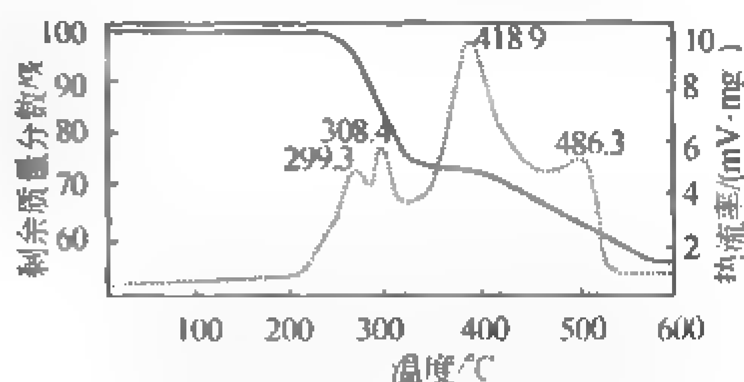


图11.31　化合物（8）的TGA-DSC图
（Wang Xian-Wen，Lei Han，
Cai Tie-Jun，et al，2007）
实线为TG曲线；虚线为DSC曲线

对含柔性两性离子配体的新颖手性二重穿插dia拓扑网络Pb（Ⅱ）金属－有机框架化合物的合成和结构表征，化合物（8）是第一例，它是对称性柔性配体在没有任何手性辅助下，与金属离子组装得到的偶数次穿插的三维手性金属－有机框架化合物。这项工作清晰地说明了利用潜在离子液体或其前驱体作为配体合理设计合成新型功能材料是可行的。

7. 多元配合物的晶体化学研究意义

在一定的物理化学条件下，在实验室内可以将金属元素与一些有机化合物中的结构单元、无机化合物中的结构单元配合组装在一起，形成一类新型的化合物——多元配合物。在大自然中也会相应出现一些这种多元配合物。

多元配合物晶体在结构上、组分上，以及在物理与化学性质上，与金属合金、无机化合物、有机化合物、高分子等物质有本质区别。

在化学、物理学、地球科学、材料科学、纳米科学、环境科学、生物医学等学科领域中，新型多元配合物的研究有着深远重大的意义。

第十二章　纳米材料晶体化学

人类对自然界的认识，始于宏观物体又溯源于微观原子、分子，然而对纳米微粒却缺乏深入的研究。在宏观领域和微观领域之间，存在着一片有待开拓的介观领域，也称为中等尺度领域。一些纳米科技涉及的并非纳米尺度、而是微米尺度上的结构，比纳米尺度大了1000倍或更多。

纳米微粒在一定压力和温度作用下生成纳米固体，它由两种组元构成：一是具有纳米尺度的颗粒，称为“颗粒组元”，由颗粒中的所有原子构成；二是这些颗粒之间的分界面，称为“界面组元”。纳米固体颗粒极小，界面组元所占的比例显著增大。

纳米结构体系构筑方式，大致可以分为两大类：一是人工纳米结构组装体系；二是纳米结构自组装体系和分子自组装体系。

纳米结构是以纳米为尺度的物质基本单元，这些单元按一定规律构筑或营造一种新的体系，它包括零维、一维、二维、三维、分维、多重分维体系。纳米物质单元包括纳米微粒、纳米管、纳米棒、纳米丝、纳米膜、团簇或人造原子以及纳米尺寸的孔洞。

纳米晶体微粒属于纳米结构材料，其基本特性是：①小尺寸效应；②表面与界面效应；③量子尺寸效应；④宏观量子隧道效应。

纳米晶体微粒也会呈现出许多奇异的物理、化学性质。

1. 纳米晶体

纳米晶体是在一定条件下具有特殊原子数目和特殊形状的晶体。纳米晶体独特的物理和化学性质，由表面原子的主要组分和晶粒表面的晶相结构决定，也就是取决于纳米微粒的大小和纳米微粒的形状。

如纳米晶体的熔融温度主要取决于晶粒尺寸，并且明显低于块状的熔融温度。粒径为2.5 nm的金，其熔点比块状体金低了大约40%。

纳米材料的表面效应和化学组成对材料的化学、电子、电磁、光学性能都有明显的影响。纳米微粒的形状可近似为球形。表面原子数（N_s）和体内原子数（N_V）的比率为$N_s/N_V = 3\rho_S/r\rho_V$。式中，$\rho_S$为原子的表面密度；$\rho_V$为原子的体

密度；r 为粒子半径。图 12.1 表明金粒子表面原子比率 N_s/N_V 是粒子半径 r 的函数。当粒子尺寸小于 3 nm 时，有 30% 以上的原子处在颗粒表面。

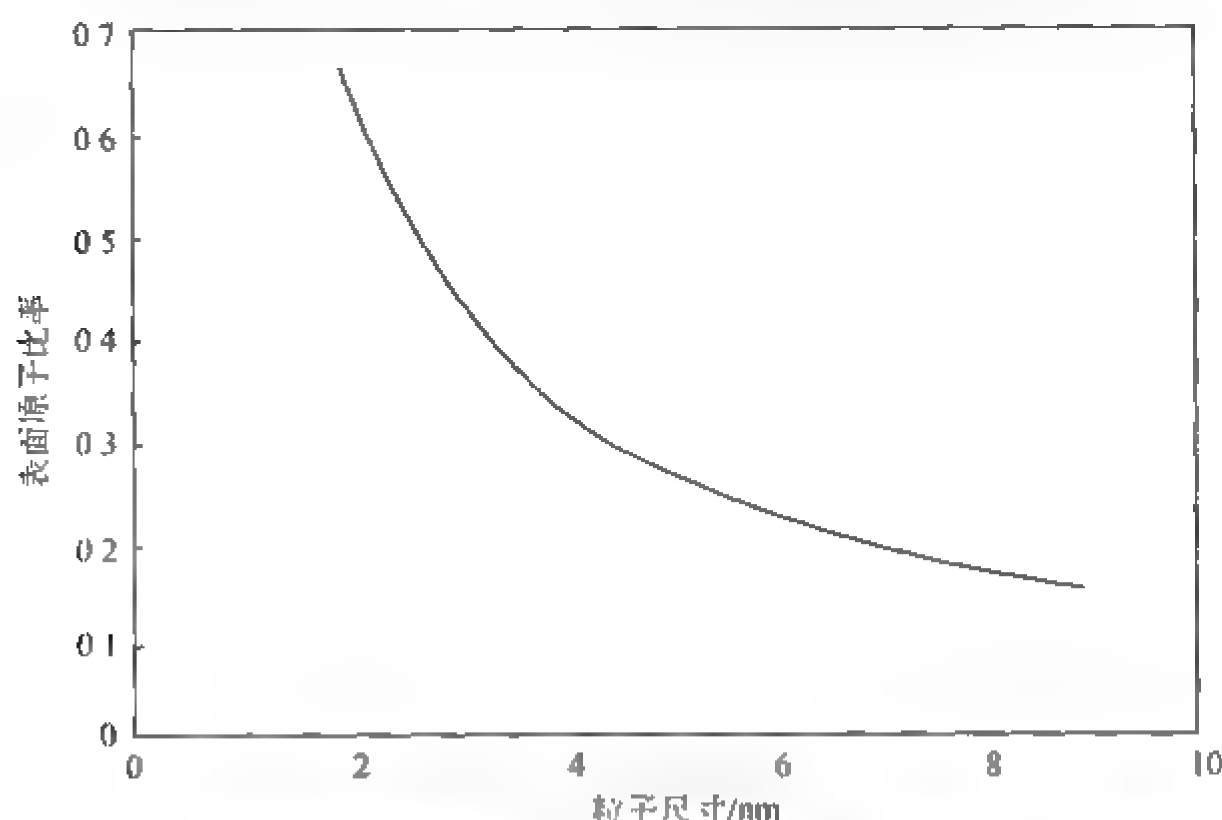


图 12.1　球形金纳米粒子的计算表面原子比率（粒子尺寸的函数）

2. 纳米晶体的多面体形态

对于面心立方结构的金属纳米微粒，表面不同，其表面能也不同，通常的顺序为 γ（111）＜γ（100）＜γ（110）。球形单晶纳米微粒的表面包含高晶面指数的晶面，导致更高的表面能。为提高低指数表面的比例，粒子表面往往会形成多面体形态。因此，尺寸为 10～20 nm 的粒子，晶体形态多为多面体。

图 12.2（a）给出了一组立方八面体形状，它们是沿 [100]、[111] 晶向生长速率之比 R 的函数。在立方体、八面体和立方八面体（R = 0.87）中，最长的方向分别是 [111] 对角线、[100] 对角线和 [110] 晶向。平截八面体粒子，0.87 < R < 1.73，具有（100）和（111）晶面。另一组粒子基于敞开的（111）和（100）晶面，具有固定的（111）晶面，见图 11.2（b）。（111）晶面与（100）晶面面积比率增加，导致了粒子形状从三角锥体向四面体的转变。

粒子的形状，可用扫描电子显微镜（SEM）表征，表面原子分布可用高分辨透射电子显微镜（HRTEM）表征。

2002 年，科学家制备出银纳米晶体（Sun Y G，Xia Y N，2002），图 12.3 显示出理想的 Ag 纳米晶形态：立方体 {100}、八面体 {111}、棱形十二面体 {110}。

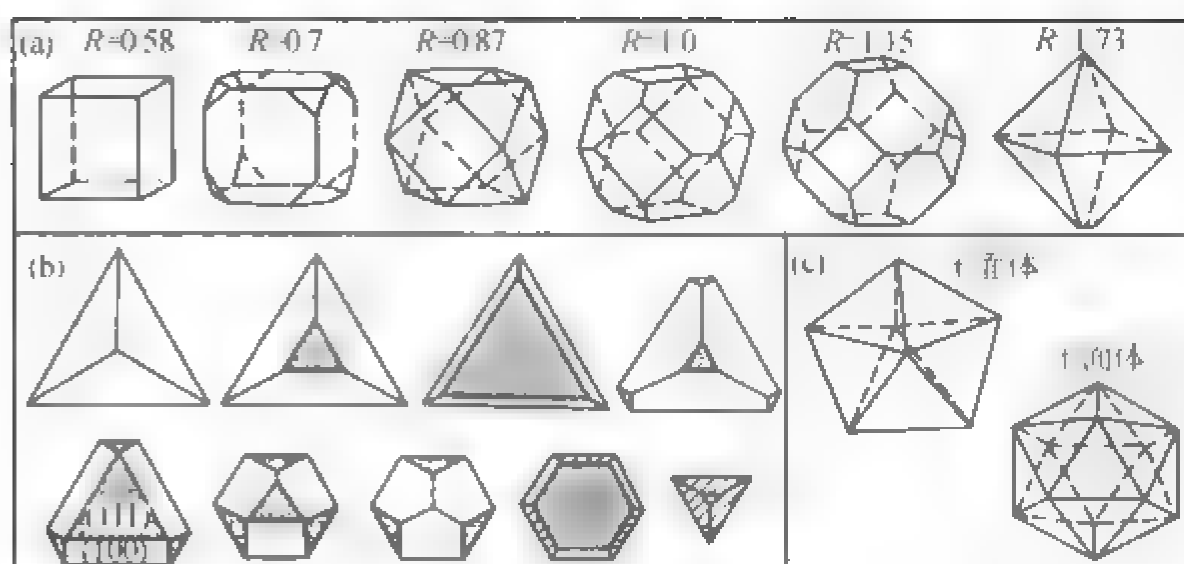


图 12.2　几何形状与比例函数 R 的关系（张金中 等，2005）

（a）立方八面体形状图；（b）三角锥体向四面体的转变；

（c）准晶体中会出现十面体和二十面体形状

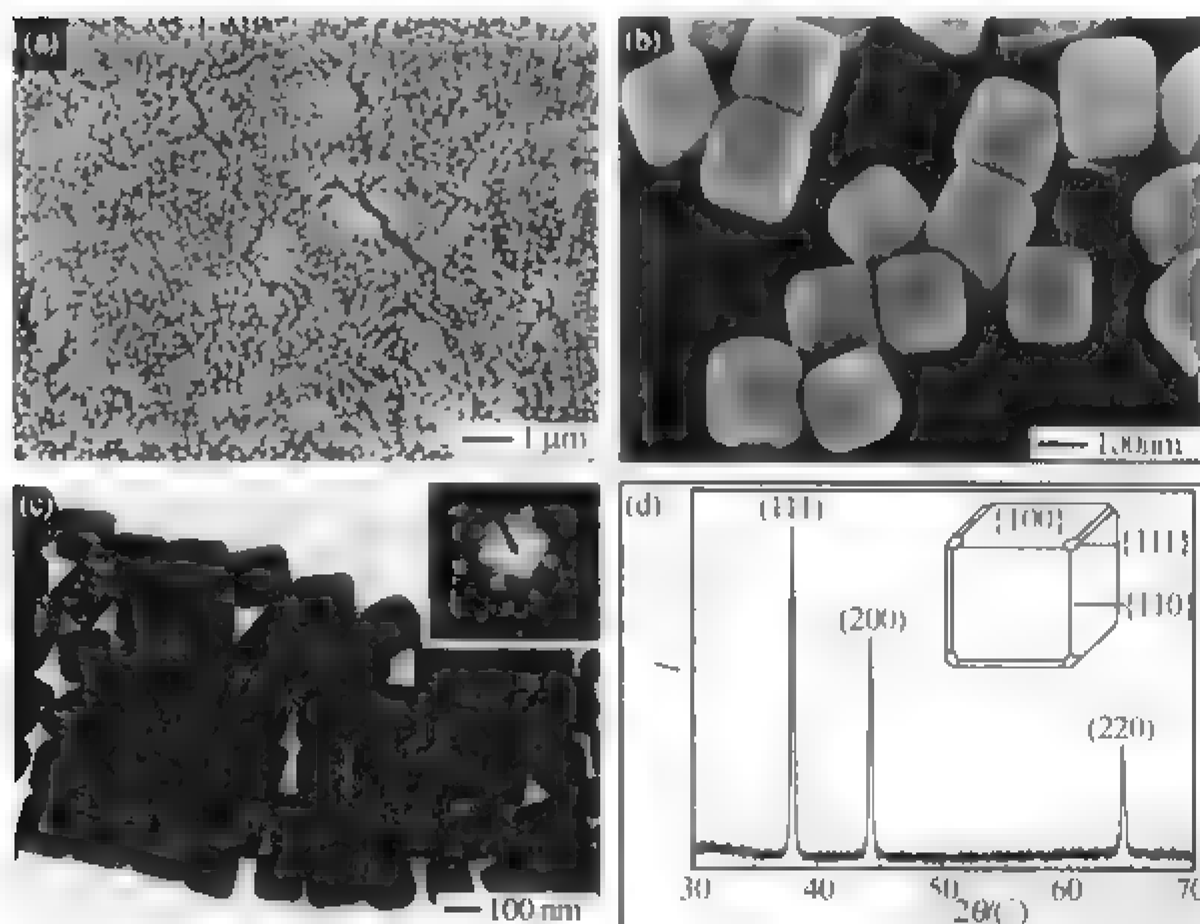


图 12.3　银纳米晶体（Sun Y G，Xia Y N，2002）

（a）纳米晶形态；（b）立方体、八面体、棱形十二面体的聚形；

（c）透射电镜像及电子衍射花样；（d）银纳米晶体 XRD 分析及聚形分析

2.1　四面体纳米晶体

四面体是面心立方晶体结构金属粒子中最常见的纳米微粒形状，因为四面体

被面网密度大的（111）晶面包围，能量也很低。以 Pt 纳米微粒为例，图 12.4 是沿［110］取向的四面体 Pt 粒子的 HRTEM 图像。图中的纳米微粒是平截四面体型，有两个晶面即（100）晶面和（111）晶面。在两个平截（111）晶面处存在原子尺度的凹凸。

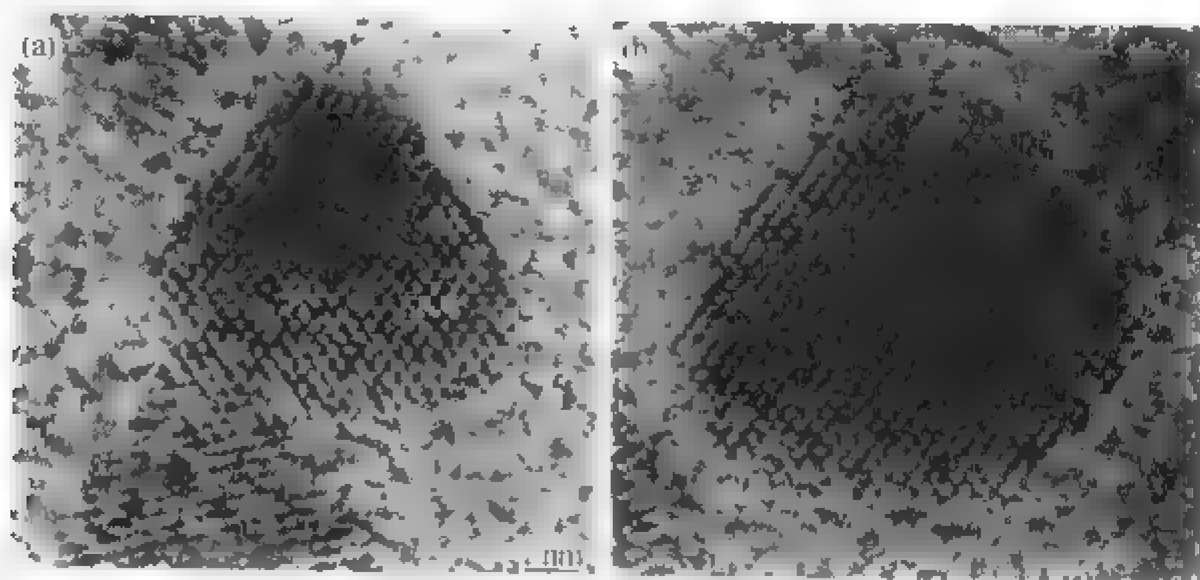


图 12.4　平截面（111）Pt 纳米晶体的 HRTEM 图像（张金中 等，2005）
（a）四面体被面网密度大的（111）晶面包围；（b）平截四面体 Pt 纳米晶体的 HRTEM 图像

图 12.5 显示了平截四面体纳米微粒的一般结构特征。截去四面体的边和角，就形成了（111）和（100）晶面。如果能够改变（100）和（111）晶面的面积比率，就能形成许多不同的粒子形状。

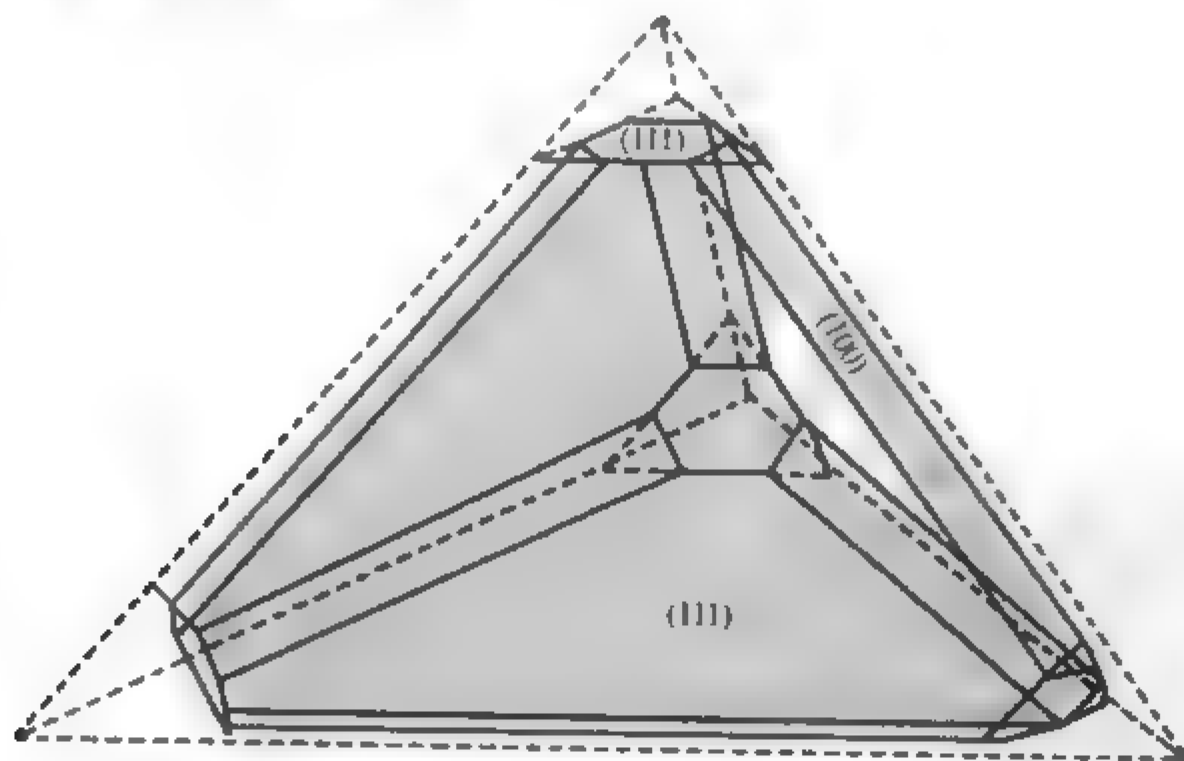


图 12.5　平截四面体纳米粒子的形状（张金中 等，2005）

2.2　类立方体纳米晶体

有些金属纳米晶体形成立方体形状，图 12.6 的 HRTEM 图像是 Pt 粒子沿 [100] 和 [110] 晶向形成的立方形状。如果粒子沿平行于人射电子束的低指数带轴取向，借助于 HRTEM，可以直接观察到单个粒子的原子列投影。

平行于人射电子束的表面原子排布边缘成像。表面原子的缺陷、扭曲可以从图像衬度的变化中看出。

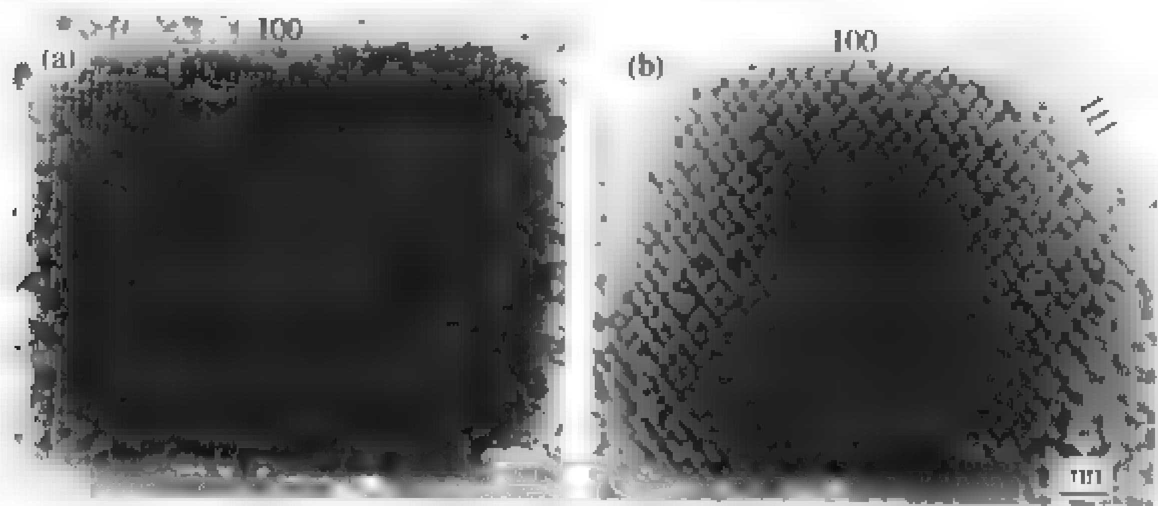


图 12.6　立方 Pt 纳米晶体的 HRTEM 图像（张金中 等，2005）
(a) 沿 [100] 和 [110] 晶向形成的立方形状 Pt 粒子 TEM 图像；
(b) 由 HRTEM 观察到的单个粒子的原子列

图 12.7 (a) 为面心立方体粒子，被 (100) 等效面界定，相邻的晶格条纹间距为 Pt (200) 面的间距 (0.196 nm)。表面弛豫，可能被限制在最外面的一个或两个原子层。特别是在接近立方体角部区域，粒子表面会有一些台阶和凸出物。

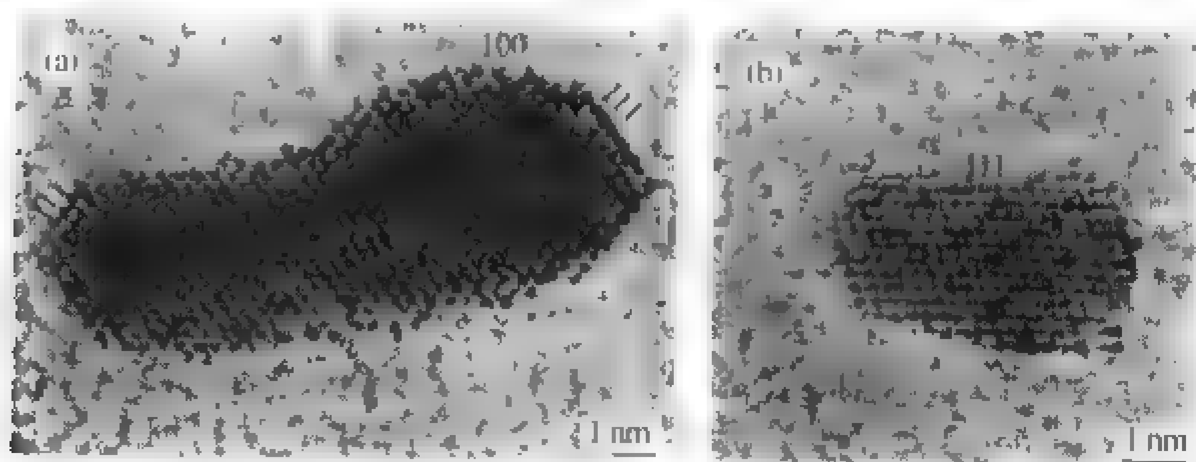


图 12.7　Pt 纳米晶体的 HRTEM 图像（张金中 等，2005）
(a) 面心立方体粒子；(b) 沿 [110] 取向，粒子反映立方纳米微粒的缺陷和晶面

沿 [110] 取向的粒子可反映立方体纳米微粒的缺陷和晶面，如图 12.7 所

示。这是立方晶体结构材料的最佳取向，粒子都是不含孪晶或缺陷的单晶。在（100）晶面上能看到原子的高表面台阶，并且（100）晶面也相当的粗糙。在（111）晶面和一些高指数表面都可以观察到同样的现象。由于这些样品都是在室温下制备的，因而这些纳米微粒不具备热平衡性，并且带有许多表面原子，它们含有不同程度的未饱和化合价，表现出不同的效率和选择性。

2.3 八面体和平截八面体纳米晶体

八面体和平截八面体也是金属纳米晶体最常见的形状。八面体含有 8 个（111）面，如果沿［110］晶向看，有 4 个（111）面处在边缘［图 12.8（b）］。如果是平截八面体，截去八面体的角可形成 6 个（100）晶面，当沿［110］晶向看时，有 2 个（100）面处在边缘，图 12.8（a）给出了 3 个平截八面体结构粒子的 HRTEM 图。（111）、（100）晶面的面积比率的变化导致了纳米微粒形状的微小变化。

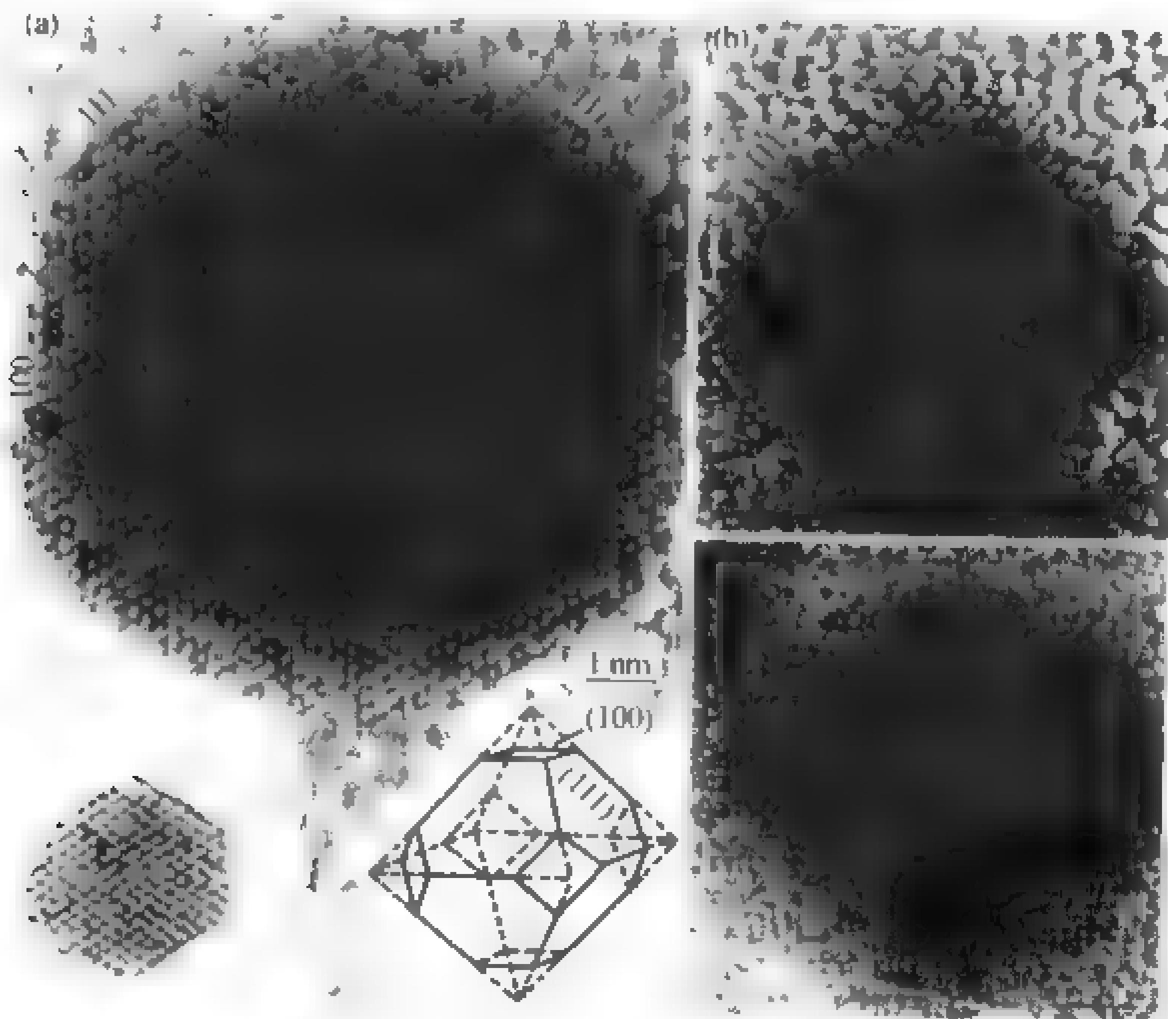


图 12.8　八面体和平截八面体 Pt 纳米晶体的 HRTEM 图像
（张金中 等，2005）
（a）截去八面体的角可形成 6 个（100）晶面；（b）4 个（111）面处在边缘

2.4 孪晶和堆垛层错

孪晶是在面心立方晶体的金属纳米晶体中经常可以观察到的平面缺陷现象。两个亚晶粒共用一个结晶面形成孪晶，一个亚晶粒结构是另一个亚晶粒通过孪晶面产生的镜面反映。面心立方结构的金属纳米晶体中通常含有（111）面的孪晶，沿［110］方向可最简便地观察到孪晶，这样可以使孪晶面在边缘成像。图 12.9 是 FePt 纳米晶体的孪晶。

（111）是两个互为孪晶体的共同晶面，如果已知一个晶体的取向，则可以确定孪晶面，围绕孪晶轴旋转 180°可以确定另一个镜面晶体的取向。在衍射图样中，孪晶晶轴平行于孪晶面的 *g* 矢量；围绕晶轴旋转 180°得到对应晶体的衍射花样，两个花样叠加得到实验衍射花样。

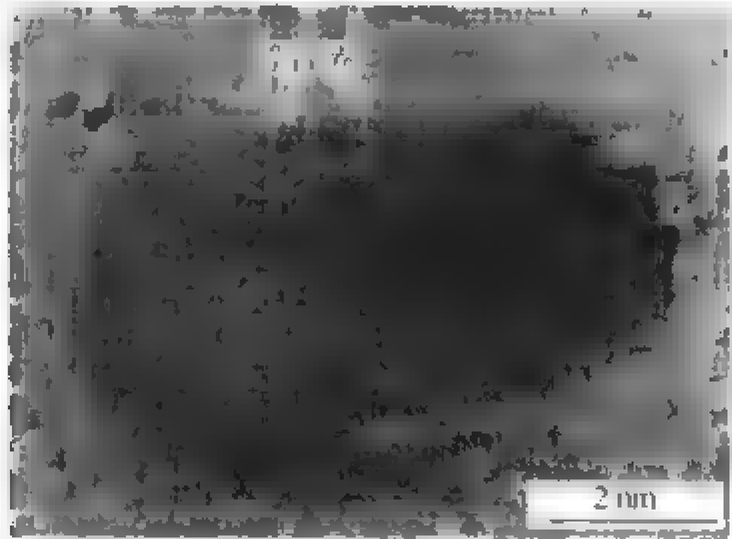


图 12.9 FePt 纳米晶体孪晶（张金中 等，2005）

堆垛层错是由原子面堆积层序的畸变产生的。面心立方晶体结构的（111）面堆积层序是 ABCABCABC，如果变为 ABCABABCA 就产生了堆垛层错。

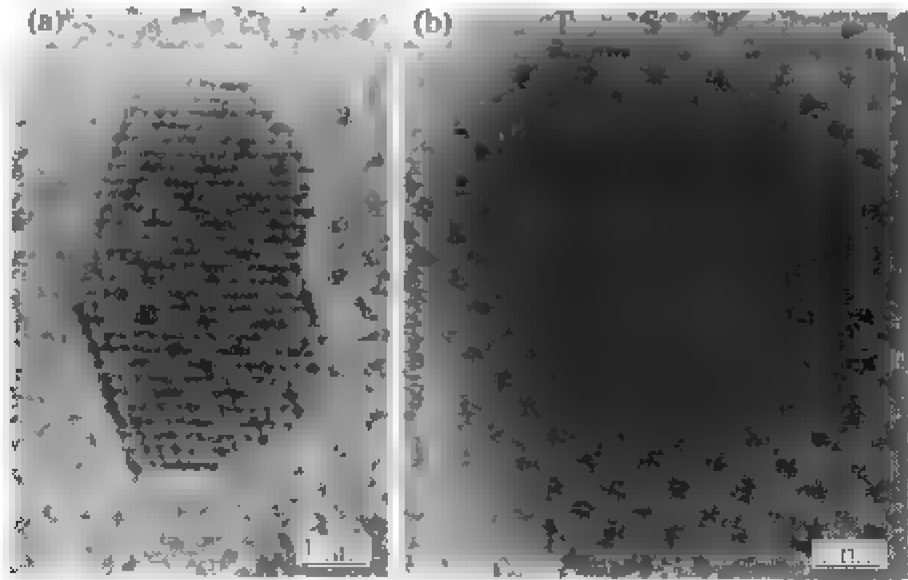


图 12.10 Pt 纳米晶体孪晶和堆垛层错的 HRTEM 图像（张金中 等，2005）
（a）具有孪晶的粒子；（b）含有孪晶和堆垛层错的粒子

图 12.10（a）是具有孪晶的 Pt 纳米晶体 HRTEM 图像，孪晶面是（111）；图 12.10（b）是含有孪晶和堆垛层错的粒子。由于纳米晶体很小，不能形成块状体中的位移，因而孪晶可能是纳米晶体中最常见的缺陷。

2.5　二十面体、十面体粒子

多孪晶粒子（MTP）是指二十面体和十面体。块状体的能量包括内聚能、表面能、孪晶界能、弹性应变能以及表面结合能。理论计算表明，当多孪晶体的尺寸小于临界值时，多孪晶的形成有助于降低粒子的能量。这主要是由于从低表面能、外晶面获得的能量和弹性应变能与形成孪晶界所需能量的平衡所致，同时还与弹性应变能随尺寸不断增加的作用有关。在低于特定的临界尺寸时，二十面体是稳定的，十面体是准稳定的。

从一个面心立方结构的四面体出发，将 5 个共用同一边界的四面体聚集在一起可以形成十面体，见图 12.11（a）。如果沿五次轴观察，每个四面体平分一个 70.5°角，5 个四面体总共占据 352.6°角，还剩下一个 7.4°的缺缝，为填补缺缝，粒子必定会发生应变。因而十面体有高应变和晶格畸变。20 个四面体通过顶点共用可以聚结成一个二十面体，见图 12.11（b）、（c）。

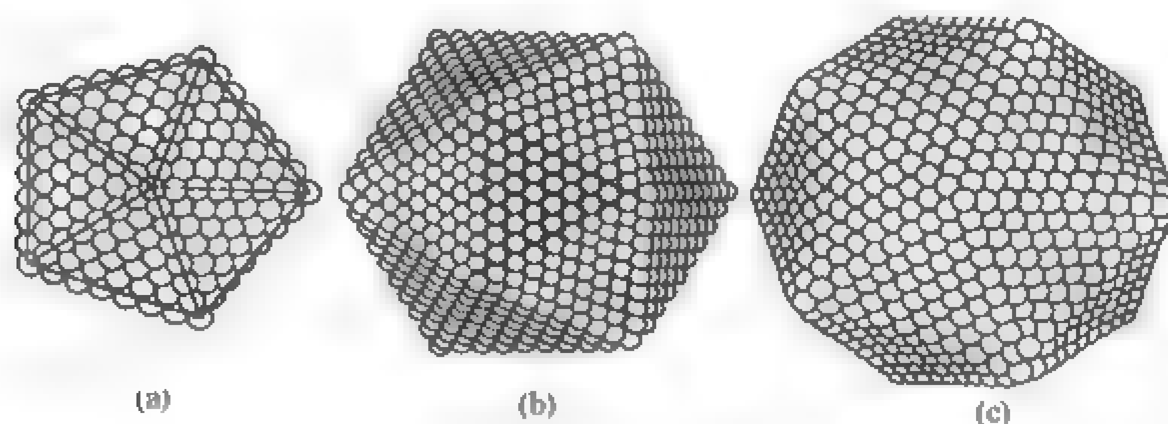


图 12.11　原子模型
（a）十面体；（b）、（c）二十面体

图 12.12 给出了两个多孪晶 Au 粒子的 TEM 图，可以清晰地看到五次对称轴。图 12.12（a）是单个十面体粒子，图 12.12（b）是由两个十面体组成的粒子。形成这些粒子的机理是孪生。可能是由于更小的表面能和体积能，当粒子尺寸较小时，更适宜于形成孪晶结构，在尺寸为 2 nm 的 Au 团簇中，十面体占大多数。

2.6　纳米棒、纳米线、纳米管和纳米球

Au 纳米棒是用电化学技术合成的。金极板作阳极，铂极板作阴极，都浸没在由阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）和棒感应表面活性剂组

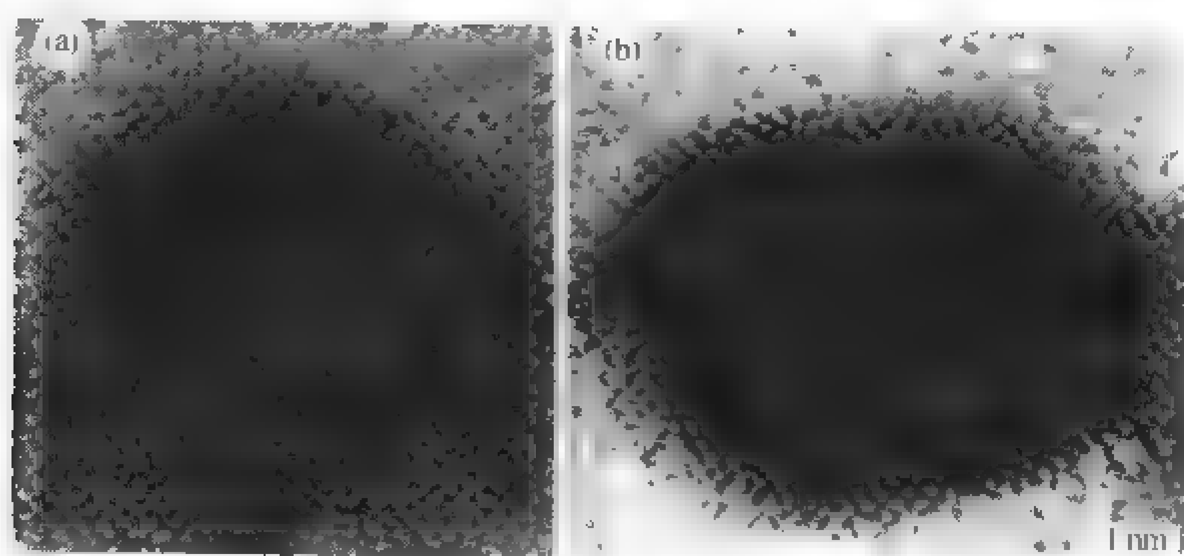


图 12.12　十面体金纳米晶体的 TEM 图像（张金中 等，2005）
(a) 十面体粒子；(b) 两个十面体组成的粒子

成的电解质溶液中。CTAB 不仅作为电解质助剂，还作为阻止纳米粒子进一步生长的稳定剂。在电解质溶液中加入一定量的丙酮，可以促进柱状诱导表面活性剂与 CTAB 胶束的混合。

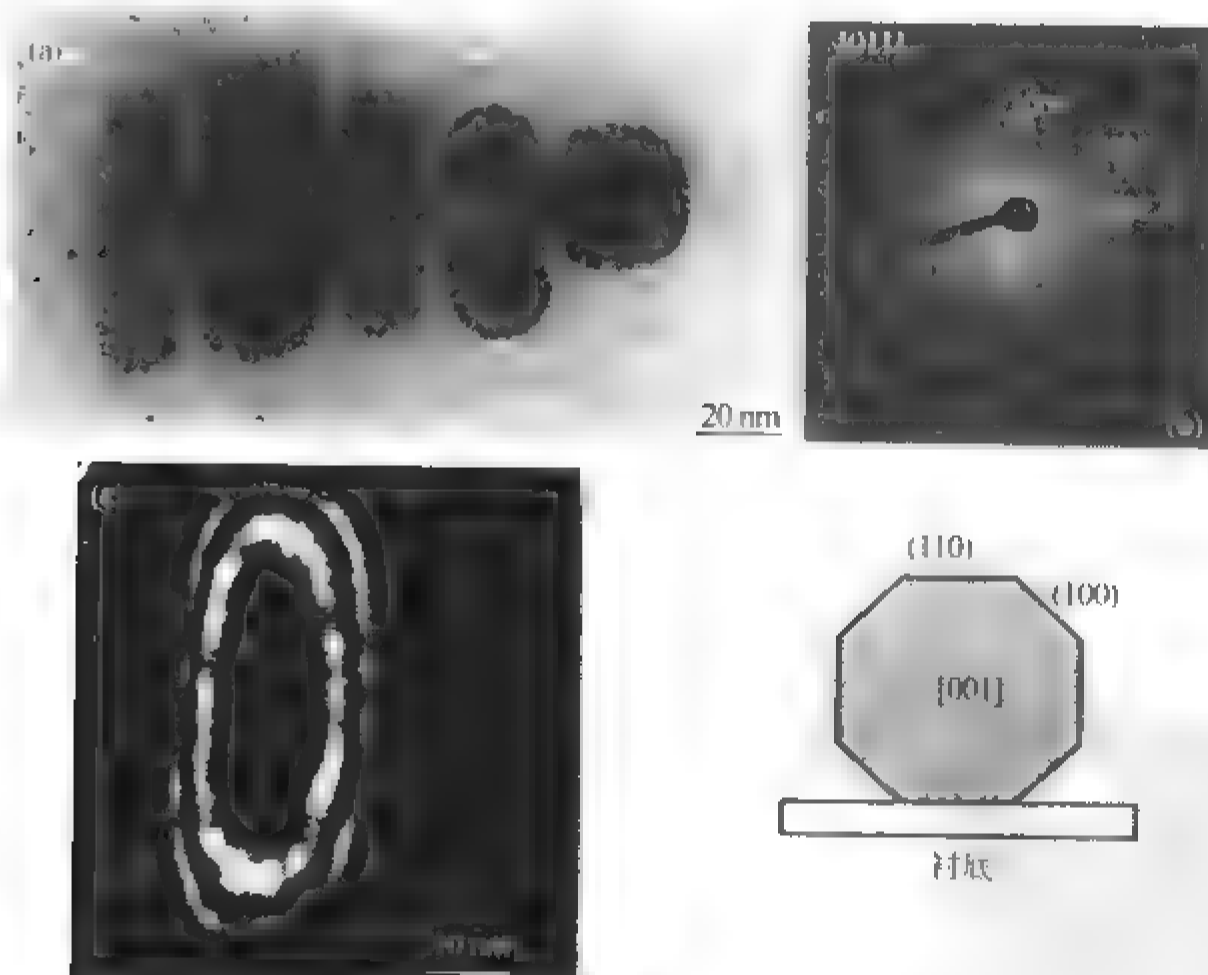


图 12.13　Au 纳米棒及其电子衍射（张金中 等，2005）
(a) [110] 取向电子衍射花样亮场 TEM 图；(b) 垂直于衬底的 [110] 明场 TEM 图；
(c) 近似平行于 [110] 取向的暗场 TEM 图

Au 纳米棒以晶面为界，其晶体生长是热力学不稳定的。几乎所有 Au 纳米棒都是不含孪生和位错的单晶。当把液滴分散在碳衬底上时，纳米棒优先沿垂直于衬底的 [111] 取向排列成直线，见图 12.13（a）。单个的 Au 纳米棒更容易沿 [110] 取向，见图 12.13（b），只有当纳米棒有（110）面时，这种情况才能发生。当纳米棒沿近似平行于 [110] 方向取向时，由（111）面反射电子束得到的一个暗场 TEM 图像给出了由于样品厚度变化而产生的厚度干扰条纹，见图 12.13（c）。如果纳米棒仅被 4 个（100）面限定，则条纹间距是相等的。中心处有限的带宽和强度的一致性表明中心区的厚度大约为 5 nm，证明了（110）面的存在。

陈濂、孙学良等新近合成出银纳米棒和银纳米线，如图 12.14 所示。银纳米棒直径为 70 ~ 100 nm，长度为 5 ~ 10 μm；银纳米线直径为 70 nm，长度大于 15μm。图 12.15 为合成出的 Pt 纳米管和纳米球。Pt 纳米管内直径为 80 ~ 110nm，外直径为 100 ~ 140 nm，管壁厚 25 ~ 30 nm；Pt 纳米球直径为 100 ~ 300 nm。

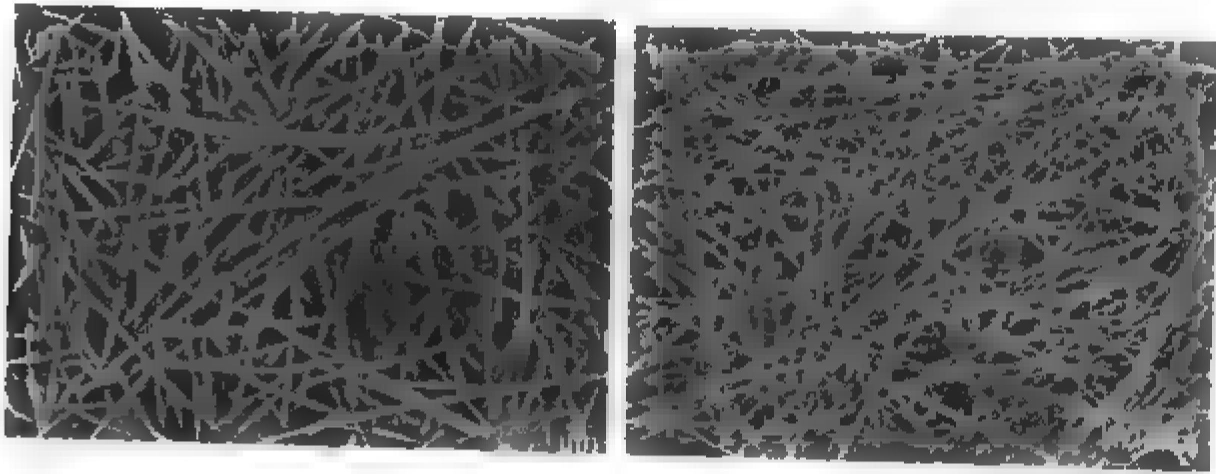


图 12.14 Ag 纳米棒和 Ag 纳米线（陈敬中，孙学良摄）
（a）Ag 纳米棒；（b）Ag 纳米线



图 12.15 Pt 纳米管和 Pt 纳米球（陈敬中，孙学良摄）
（a）Pt 纳米管；（b）Pt 纳米球

2.7 纳米晶体表面缺陷

纳米晶体的表面经常存在点缺陷，如晶格空位、吸附原子、圆角、边缘和顶点。纳米晶体大的比表面积更有利于原子扩散、质量传递，具有很大的反应活性。纳米晶体的表面缺陷还包括表面台阶、凸起、扭曲，它们都是在纳米晶粒表面的生长过程中形成的。

TEM 可以观测到表面缺陷，也可以观测纳米微粒的结构。图 12.16 为 Pt 纳米晶体沿［110］取向的 HRTEM 图像，可以清晰地分辨出表面原子，有几列表面原子缺失，表明表面上存在点缺陷和原子缺失。在纳米晶体，尤其是合成的纳米晶体中，经常观察到这类缺陷存在。

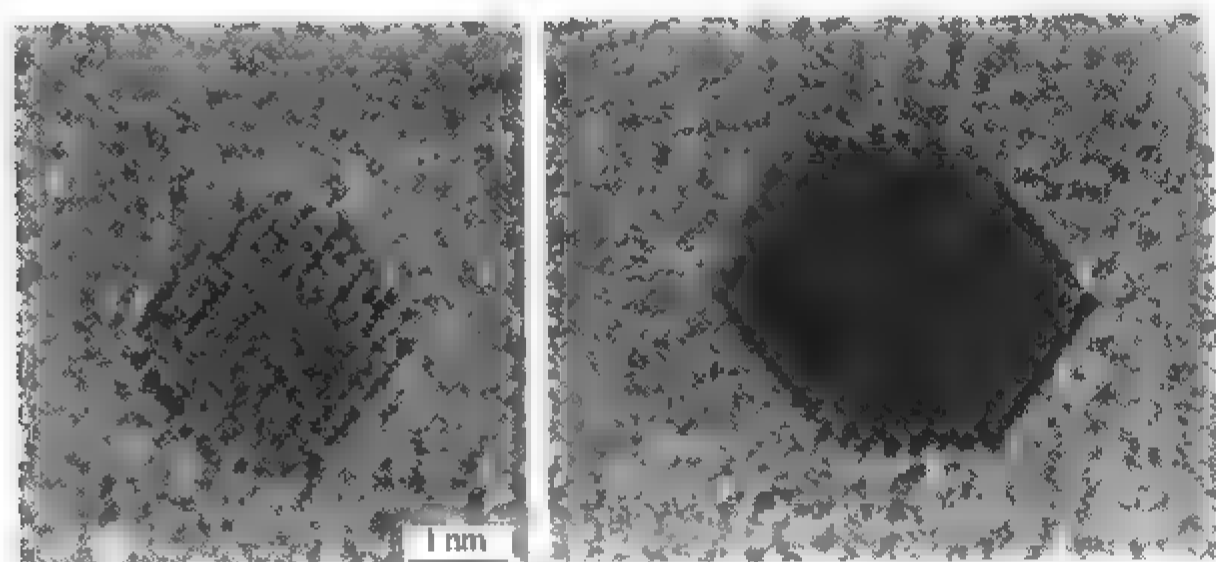


图 12.16 Pt 纳米晶体的侧面 HRTEM 图像（张金中 等，2005）
箭头标明表面缺陷

2.8 纳米晶体的表面重构

由于没有最近邻的原子，表面原子比体内原子成键数目少。表面原子倾向于占据新的平衡位置以达到力的平衡，从而产生表面重构。

Au 纳米棒（110）的表面重构使得表面由（111）等效晶面的 Z 形条纹组成；又如，沿［110］方向，每隔一行都存在着 Au 原子的缺失，如图 12.17（a）所示，表面重构后形成牙齿形结构。图 12.17（b）给出了在 fcc 晶格上生长得到的完美的（110）表面的结构示意。如果沿［110］晶向有一列原子缺失，（110）面就转变成（111）等效晶面的条纹。（111）等效晶面是 fcc 结构中最密排的表面，因而也是最稳定的。

2.9 超微粒的幻数

金纳米晶体结构是研究最多的结构。理论计算和实验表明，带有 116，140，

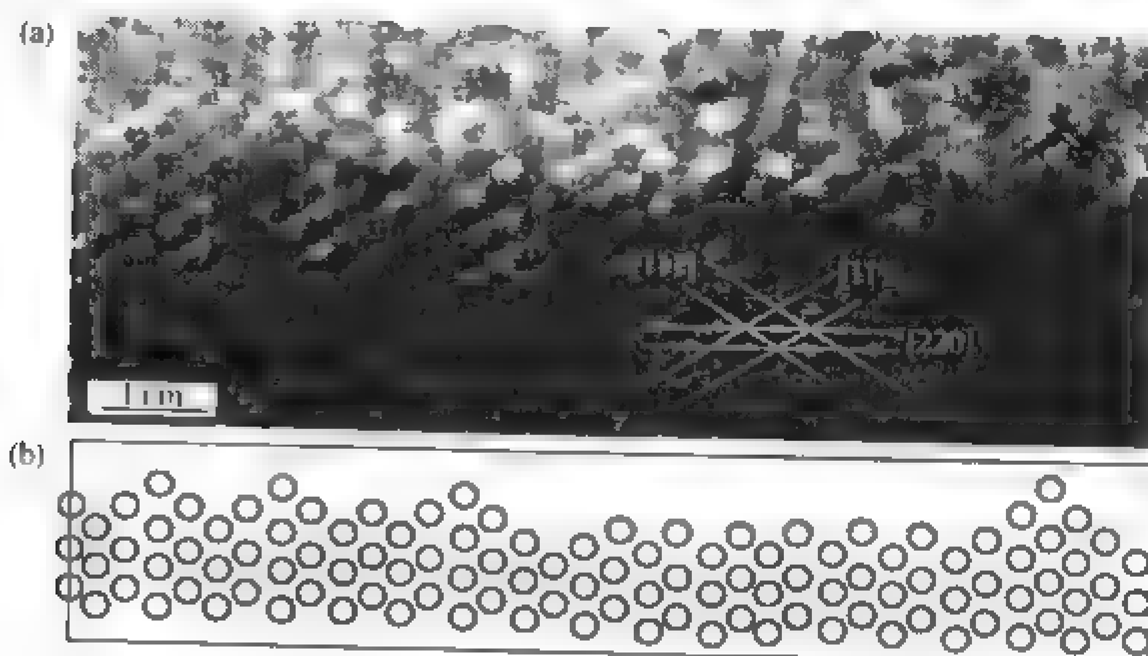


图 12.17 Au 纳米棒及投影原子行位置的 HRTEM 图像（张金中 等，2005）
(a)[110]取向的投影原子行位置的 HRTEM 图像；(b)完美的(110)表面的结构示意图

225，314 和 459 个原子的平截八面体金纳米晶体的能量最低，是稳定的。已观察到带有 79，38 甚至 28 个原子的更小的金团簇。每个纳米晶体的几何形状是特定的，原子数目是一定的，质谱中观测到的原子个数称为幻数。图 12.18 给出了一系列金纳米晶体的质谱，这和理论预测的大量的纳米晶体的特定形状相一致。第二个峰是由在质谱仪中产生的聚集体造成的。低分辨率质谱（实线），峰宽化是由于表面活性剂单分子层变化的脱附作用引起的。高分辨的质谱（虚线）中主峰的宽度明显变窄。具有特定形状和尺寸的分子级纳米晶体可以作为自组装的结构单元。

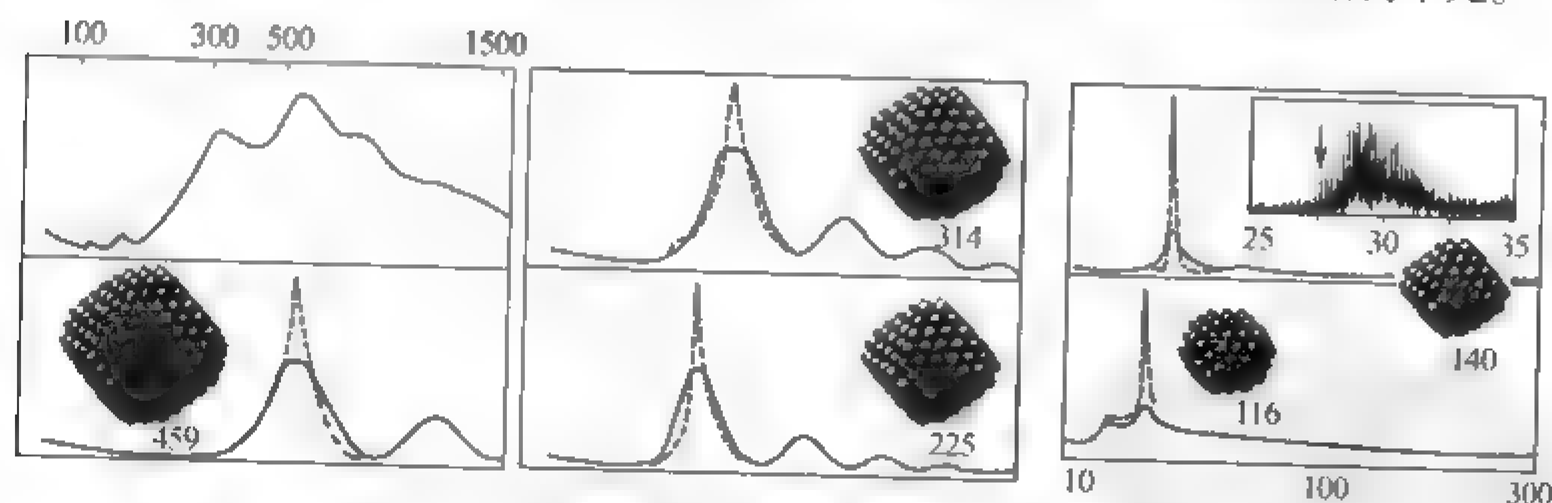


图 12.18 金纳米晶体的质谱（张金中 等，2005）
图中数字表示纳米晶体中的原子数

用 JEOL4000EX 型 HRTEM 观察在生长初期形核阶段的 Pt 原子团簇。分散在碳衬度上的粒子在较低的放大率时的图像表明，大尺寸和小尺寸的微粒可共存，见图 12.19（a），微粒以四面体和平截八面体为主，大粒子以立方体形状为主。

微粒形状从四面体转化为八面体再到立方体是动力学控制生长的结果。图 12.19 (b) 可以反映出平截八面体的小尺寸团簇。如果微粒的形状是理想的，微粒含有的原子数会是 225 和 79。



图 12.19　Pt 纳米晶体的 HRTEM 图像（张金中 等，2005）

3. 纳米晶体的自组装

纳米微粒的物理和化学功能的特性和选择性，表明它们可以用作二维、三维团簇自组装超晶格结构（粉粒、薄膜、固体）的构造单元，这些粒子具有结构清晰的分子，并按长程平移、取向有序排列。从纳米晶“建筑单元”制备高度有序的固体，为材料的优化、协调和性能的提高提供了新的方法。在均一粒子尺寸和粒子间距中有效地调节纳米晶体的性能，这是团簇工程材料的一种新的开创性研究。

人们已经研制出了金属、半导体、氧化物团簇自组装钝化的纳米晶体超晶格，或称纳米晶体阵列（nanocrystal array，NCA）新型材料。对 NCA 结构的优

化，是对由这些构造单元组装而成的超结构本质，以及这些新材料组装的设计和可控特性进行研究。包括四个关键步骤：①制备形状和尺寸可控的纳米微粒；②控制自组装过程以制备大尺寸有序的NCA；③结构表征；④模拟体系的动力学行为。

自组装阵列包括单分子层、薄膜和尺寸可选的包覆着致密有机保护层的纳米簇超晶格的自组织。关键的一步是尺寸和形状控制，可控NCA生长出应用领域的大尺寸晶体。微纳米粒的自组织是合成超晶格材料的新途径，它运用纳米晶体作为构造单元来生成周期性排列，利用胶体化学制备尺寸和形状可选择的纳米晶体，再利用自组装将它们连接在一起（图12.20），合成超晶格材料。NCA的宏观性能不仅由单个粒子性质决定，还受到相互连接和被有机分子隔离的纳米晶体间的相互作用的影响。改变分子链的长度可以导致量子转变和绝缘体向导体的转变。

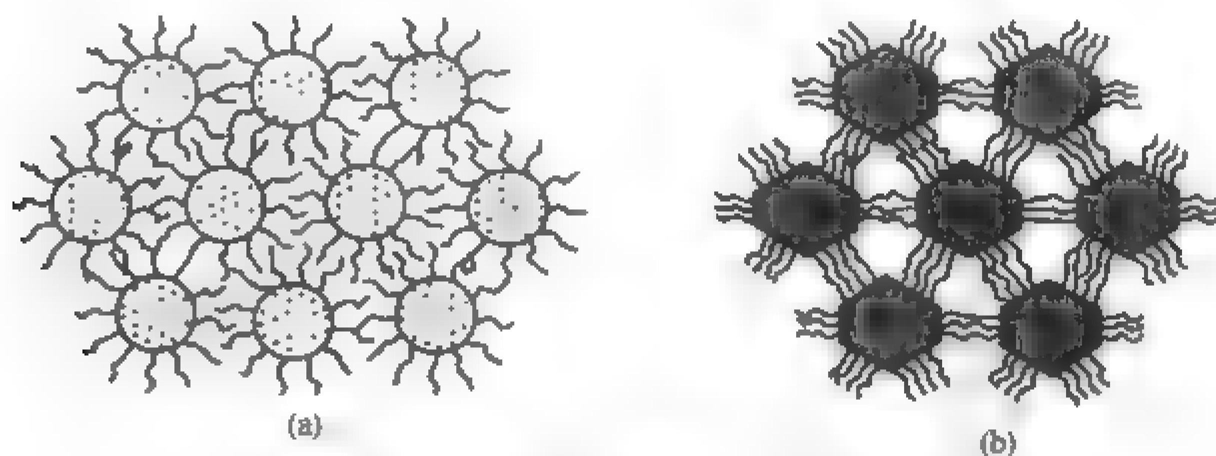


图12.20 自组装纳米晶体的示意（张金中 等，2005）
（a）小面纳米晶的二维组装；（b）非小面纳米晶的二维组装

NCA从尺寸均一性转变为取向有序，通过多级过程合成，包括自组装、退火、缺陷腐蚀、自组装单分子层可逆钝化和组装产物尺寸上的宏观分离。自组装粒子的尺寸要求在10 nm以下。纳米晶体薄膜主要是在固体衬底上经过纳米晶体的自组装得到的。另一种制备单分子层纳米晶体薄膜的技术是在液体表面利用L-B膜（Langmuir-Blodgett film），它们的合成和组装在纳米晶体方面已经展现出很大的潜力。

在纳米晶体自组装结构中，由表面活性剂钝化了的单个纳米晶体作为基本的构造单元，充当构建有序结构的“人工原子”。纳米晶体和原子具有明显的相似性，如果纳米晶体尺寸低于10 nm，则单个纳米晶体的能级和原子相同，是不连续的。与原子相比，可以通过改变纳米晶体的尺寸来调节纳米晶体的能级间隔和其他的粒子特性。尺寸和形状可控的纳米晶体可看做具有特定形状和电子结构的分子，纳米晶体的自组装可以形成具有平移和取向有序的纳米晶体固体。

科学家已经合成出各种类型的自组装结构，如 CdSe、InP、CdS、Au、Ag、Pt、Co、FePt、Ni、TiO_2、CoO、Fe_2O_3、Ag_2S 等。

3.1 纳米粒子的表面钝化

裸露的纳米晶体大的比表面积预示着纳米粒子活泼的特性，因此需要用表面活性分子形成化学来稳定晶体表面。

在升华沉积法中，如果没有表面活化剂，刚刚得到的金纳米晶体就会结合成更大的孪生纳米晶体，但如果在反应室内使用了表面活性剂，金纳米晶体就会保持原来的尺寸和形状。无机纳米晶体被致密的表面活性分子的单分子层包覆后，纳米晶体的表面就变成憎水的，这种纳米晶体－表面活性剂结合体可以和非极性溶剂相乳化，并悬浮在溶液中形成稳定的胶体。当除去溶剂后，由于纳米晶体被薄的分子层分隔开，钝化的纳米晶体重排形成组装体，而不是聚集在一起。如果纳米晶体尺寸是单分散的，将会形成纳米晶体的有序自组装。图 12.21 是 Co 纳米晶体的有序排列，各向异性的形状占主要地位。

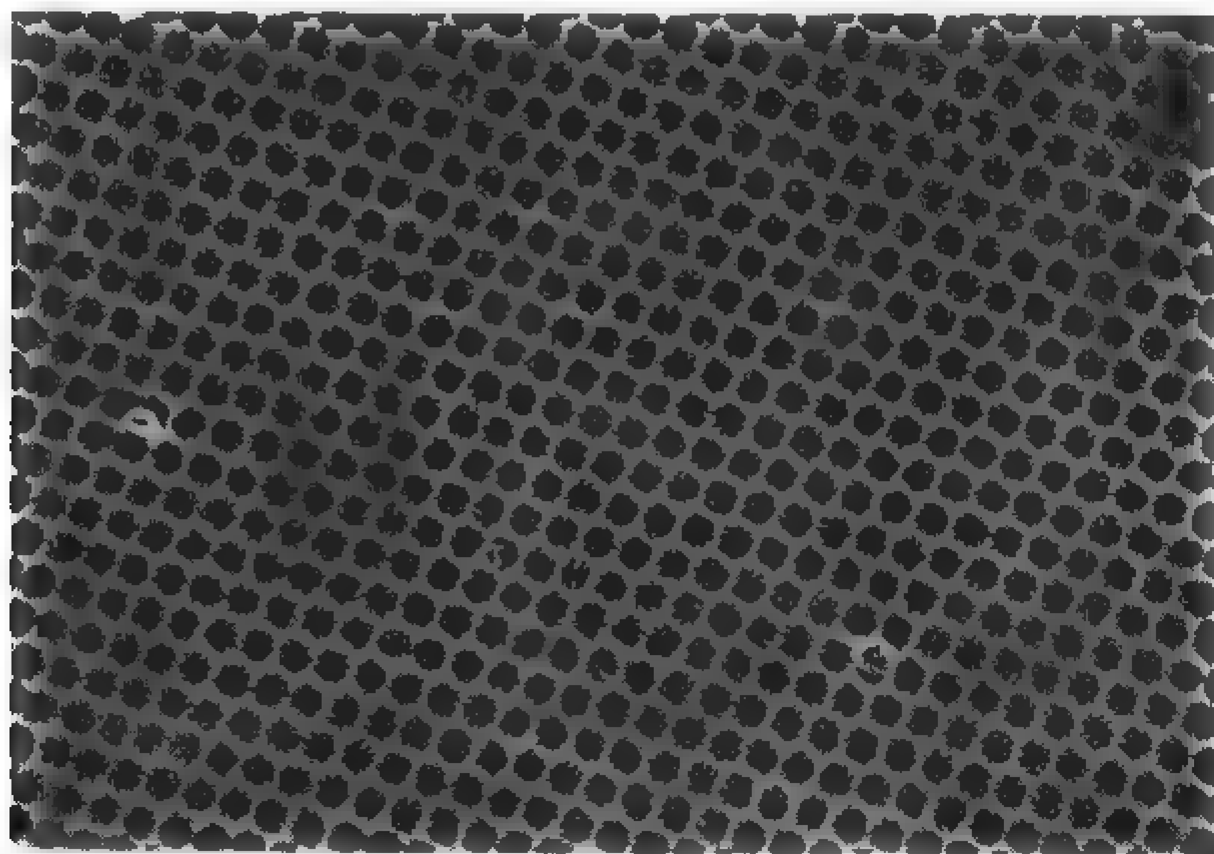


图 12.21 Co 纳米晶体的有序排列（张金中 等，2005）

金粒子是已广泛研究的分子晶体体系。常用烷基硫醇酯来钝化金纳米晶体。表面活性剂能够在纳米晶体表面形成一层致密有序的硫醇酯钝化层，不仅可以作为纳米微粒保护层，避免粒子间的直接碰撞导致的塌陷，而且还有利于分子间的键合。键的强度表征了结构的稳定性，键能耐受的最高温度取决于材料的承受极限。改变金与硫醇酯的比例可以控制粒子的尺寸。Au 核尺寸和硫醇酯的长度是

决定纳米晶体组装的三维晶体学的两个参数。芳烃二硫杂环戊二烯或芳烃二异腈可以取代硫醇酯，形成共价键合的 NCA，来提高结构稳定性和力学强度。

钝化表面活性剂也是形成 NCA 的关键。制备可磁化的 Co 晶体（NCA）的主要步骤：过氢化物的二辛醚溶液（$LiBET_3H$）通过将四氢呋喃（THF）过氢化物溶液和二辛醚混合后在真空条件下蒸发掉 THF 后得到。粒子合成时，将 2 mol 的二辛醚过氢化物溶液注入热的含有油酸和三烷基苯基磷化氢的 $CoCl_2$ 二辛醚溶液中，200 ℃保温，使团簇稳定生长成尺寸单一的 Co 纳米晶体。在生长过程中，选取可与油酸相结合的磷化氢类型，可粗略控制粒子的平均尺寸，庞大体积的 $P(C_8H_{17})_3$ 限制粒子生成（2 ~ 6 nm），而较小的 $P(C_4H_9)_3$ 可以促进生成较大的粒子（7 ~ 11 nm）。

链分子的强度与原子热振动的动力学能相当，关键的点是以弱键键合的 NCA 的稳定性和相变行为。纳米晶体的熔点远低于块状物，钝化的有机分子具有更低的熔点，超晶格在高于环境温度下的稳定性是关注点，因为 NCA 可能应用于微电子和数据存储等领域。利用 TEM 已经观测到了氧化钴纳米粒子的单分子层自组装的 NCA 的原位行为。

3.2　纳米粒子间的键合

由于分子的单保护层的形成，纳米晶体主要靠范德瓦耳斯力结合。纳米晶体的有序自组装需要的条件：①构造单元（可以控制单分散尺寸和形状的纳米晶体）；②钝化层（合适的表面活性剂和溶液）；③可控的缓慢的干燥过程，允许钝化了的纳米晶体在溶液中可以扩散到平衡位置。

粒子间的相互作用敏感于粒子（保护单分子层）的化学性能。例如，被中性烷基硫醇酯单分子层钝化了的粒子，由于配位体的存在，粒子间距（“边到边”）仅比单个保护分子的尺寸稍长。而当在保护单分子层粒子中引入带电基团时，由于外围电基团的静电作用，最近邻粒子间距将变为保护配位体尺寸的 2 倍。

在控制粒子的结构方面，自组装动力学也起了重要的作用，溶剂的缓慢蒸发倾向于使粒子形成长程有序组装，因此可以通过调节溶剂的挥发速度来控制粒子自组装。可通过控制同一溶剂在不同大气压下的蒸发过程，进而控制蒸发速率。

4. 粒子的溶液相自组装

可控微小结构的刻蚀技术具有实用价值，在金属和半导体纳米晶体有序结构合成上取得了重大进展；制备不同纳米晶体的方法已得到了很大发展；溶液化学方法可用来制备具有自组装结构的单分散或准单分散的纳米晶体。

4.1 纳米金属晶体

金纳米晶体是迄今研究最彻底、最全面的体系。金纳米晶体的性质，包括色彩的尺寸效应、尺寸诱导量子效应、光吸收以及其他效应。金的内壳充满了轨道，外层却仅有一个电子，可用量子理论对其进行描述；可采用类氢模型对金进行理论计算。

金属可在高温下升华得到金属纳米团簇，但从溶液中还原金属粒子制得纳米粒子是更普遍更经济的技术。可用两相法制得稳定的胶状金属纳米晶体，也可用CS_2的磷溶液还原水溶液的金盐，得到一种红宝石色的分散的金纳米水溶液。在典型的过程中，$AuCl_4^-$ 在油水界面处被还原，界面处有硫醇酯表面活性剂和还原剂（如$NaBH_4$）存在，$N(n\text{-}C_8H_{17})_4Br$作相转移催化剂，$AuCl_4^-$ 从水相转移到甲苯相，并且在十二烷基硫醇存在的情况下，用$NaBH_4$对$AuCl_4^-$ 进行还原。加入还原剂，有机相可以在几秒内从橘黄色变成深褐色。

有化学包覆材料存在时，可通过Pt离子制得Pt纳米晶体。室温下改变溶液中用于合成胶粒的Pt离子（自K_2PtCl_4）和聚合物包覆材料（聚丙烯酸钠）的浓度比来控制Pt纳米粒子的形状和尺寸。在这种方法中，H_2在溶液中的鼓泡速率很大。四面体、立方体、不规则斜方体、二十四面体和立方八面体的粒子形状都能观察到，它们的分布依赖于Pt阳离子和聚合物包覆的浓度比。

气溶胶法也可以用来制备单分散的金属纳米晶体。金原子首先在绝热真空碳管中的碳坩埚中进行升华，夹杂在He气中并且被来自烘箱的热气流和室温下的He气流组成的混合气冷凝形成纳米团簇。烘箱的控制条件和气流决定着团簇的平均尺寸。当团簇处于气相时，熔融，重结晶。团簇可以通过与十二烷基硫醇的有机溶液喷雾接触而分离，并作为稳定的胶状悬浮体得到回收。为确保所有的团簇都是单晶，悬浮在惰性气体中的团簇稀释气溶胶流要流经一个1 m长的管道，在管道内，团簇先在它们熔点以上的温度下加热，而后又在室温下冷却。

图12.22（a）为气溶胶法制得的Ag纳米晶体NCA图，Ag纳米晶体中四面体形状占优，并且它们的组装受到形状的影响。图12.22（b）和图12.22（c）给出了两种可能的结构模型。

4.2 纳米半导体晶体

半导体晶体的能带结构和块状材料有很大的区别（图12.23）。与块状半导体材料相比，半导体纳米晶体具有离散的电子态和逐渐增加的带隙。尺寸越小，区别越大。运用光吸收谱可以很容易地区分出它们的差别。但对于Si、CdSe等间接带隙半导体，尽管它们单个的价带和导带本征态是离散的，但它们的光谱却

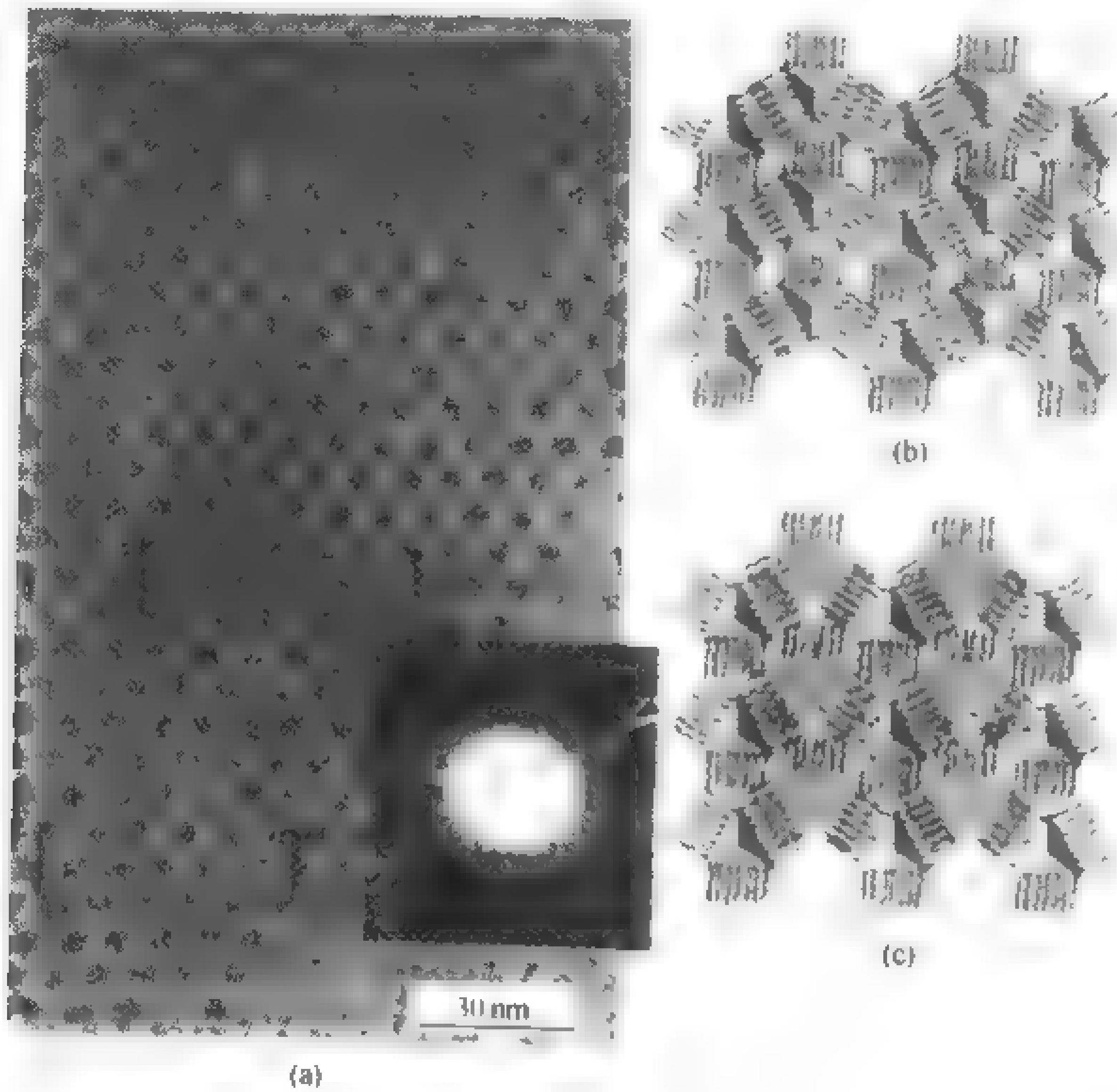


图 12.22　Ag 纳米晶体的有序自组装（张金中 等，2005）
(a) Ag 纳米晶体高分辨像；(b)、(c) 可能的结构模型

是连续的。通过控制晶体尺寸来调节带隙，是调节电子结构、控制粒子化学性质的一种有效的方法。

最典型的例子是 Si 纳米晶体。运用动力学和光谱学分析，发现 Si 纳米晶体放射出可见光。尺寸选择沉淀和尺寸排斥色谱法，可以从更大的晶体和聚集体中离析 Si 纳米晶体，并为荧光量子限制提供直接的证据。低温下测量量子收率高达 50%，这主要是高效氧化物钝化作用的结果。尽管具有 2.9 eV 的带隙，Si 纳米晶体仍被看做是具有低震荡强度的间接能隙材料。

更广泛的研究集中于复合半导体纳米晶体（Ⅵ-Ⅱ和Ⅴ-Ⅲ）。1988 年，Brus 小组报道了利用反向胶束法合成纯净、稳定的有机包覆 CdSe 的工艺。直到现在，CdSe 仍是被最广泛研究的半导体纳米晶体。将二甲基镉和 Se 粉共同溶解到三烷基（丁烷、辛烷）膦中，并将溶液注入热的（340 ~ 360 ℃）三辛烷氧化膦中，迅速成核，并在（280 ~ 300 ℃）生长成 CdSe 纳米晶体。将形核期与生长期和沉淀过程分开，几乎可以得到单分散的 CdSe 纳米晶体，通过对动力学的控制可以

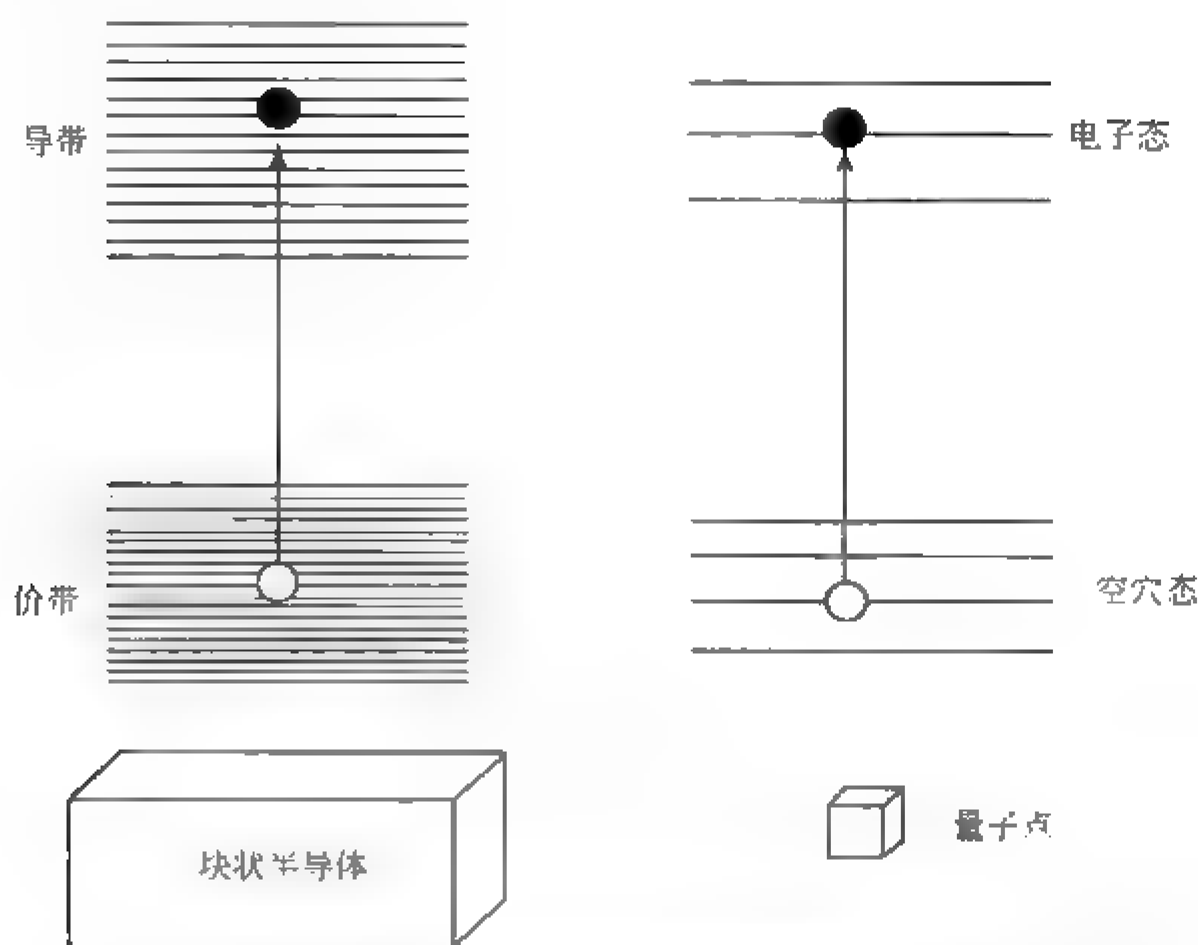


图 12.23 半导体纳米晶体和块状半导体的价带结构（张金中 等，2005）

得到 CdSe 纳米棒。将稳定剂磷酸钠和 Cd（ClO_4）$_2$ 注入去离子水中，引入 H_2S，并用 NaOH 调节 pH，可以制得 CdS 纳米晶体。

与块状材料相比，半导体纳米晶体具有离散的电子态和不断增加的带隙。图 12.24 给出了一些单分散半导体纳米晶体的发射峰和尺寸的关系图。对于 Si、石

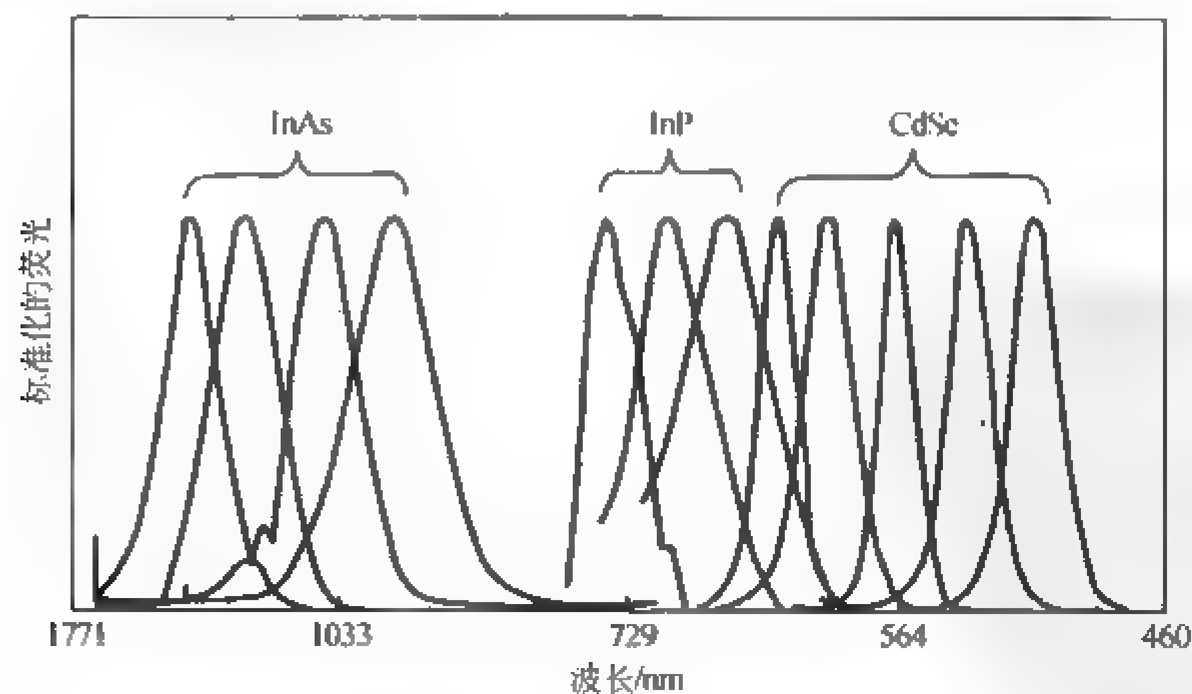


图 12.24 表面活性剂包覆单分散半导体纳米晶体的发射光谱（张金中 等，2005）

盐、CdSe 等纳米晶体的间接带隙半导体，尽管它们的带隙增加，导带本征态离散，但它们的光吸收谱是连续的，这是由于电子－声子的相互作用，许多重叠的不连续跃迁具有几乎一致的强度。

CdSe 纳米晶体在三维半导体量子点（QDs）超晶格的自组织已被证实。超晶格内的点距及尺寸受相邻的原子精度控制。这种控制是合成技术进步的结果，利用新的合成技术可以在原子的粗糙度限制内制备出单分散的 CdSe 纳米晶体。这种方法不仅适用于半导体 QDs，而且为不同材料纳米晶体有序结构的制备和表征提供一种通用的方法。

4.3　纳米金属磁性晶体

由于在信息存储、彩色成像、生物处理、磁性制冷和铁磁流体方面的潜在应用，磁性纳米晶体在科学和技术上都受到极大的关注。例如在超压缩信息存储方面，磁畴大小决定着存储密度的限度，而磁畴边界的锐度和介质噪声密切相关。这对于预测的 300 Gb/in^2（1 Gb = 0.795 775 A，1 in^2 = 6.451 600 × 10^{-4} m^2）的信息存储量是至关重要的，通过对晶界处非磁相的分离可以使声音得到还原，因此媒质至少应由两种材料组成。自组装钝化纳米晶体超晶格有望解决这一难题，钝化表面活性剂不仅可以作隔离层，而且可以作为纳米磁体的保护层。

在有机溶液中分解金属羰基化合物可以制得像 Fe、Co、Ni 这样的磁性纳米晶体。研究发现，金属羰基化合物在有机溶液（含有表面活性剂）中的热分解能得到窄尺寸分布的金属纳米晶体。人们已经系统地研究了羰基钴在不同溶液（甲苯、二甲苯等）中，在带有不同长度的 C—H 链和强离子基团（磺酸盐）表面活性剂条件下的热分解。

利用传统的反向胶束技术可以得到有序磁性纳米晶体的自组装。选取阳离子表面活性剂十二烯基溴化胺（didodecenyl ammonium bromide，DDAB）和甲苯的二元体系，DDAB 作还原剂，在包覆材料 PR_3（R = n-C_4H_9，n-C_8H_{17}）的辅助作用下，可以将 $CoCl_2$ 中的 Co^{2+} 还原成 Co 纳米晶体。将 THF 过氢化物溶液和二辛醚混合，并在真空下蒸发掉 THF，可以得到过氢化合物（$LiBEt_3H$）的二辛醚溶液。粒子合成的第一步是，在油酸［9-十八碳烯酸，$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$］和 PR_3 存在下，将二辛醚过氢化物溶液注入到热的（200 ℃）$CoCl_2$ 二辛醚溶液中。图 12.25 是 FePt 纳米晶体的一种自组装结构。这些粒子具有磁特性，可以作磁致电阻数据存储。IBM 认为这种自组装法是获得超高密度数据存储的一种极有潜力的方法，这一方法也是了解粒子间磁相互作用的模型体系。

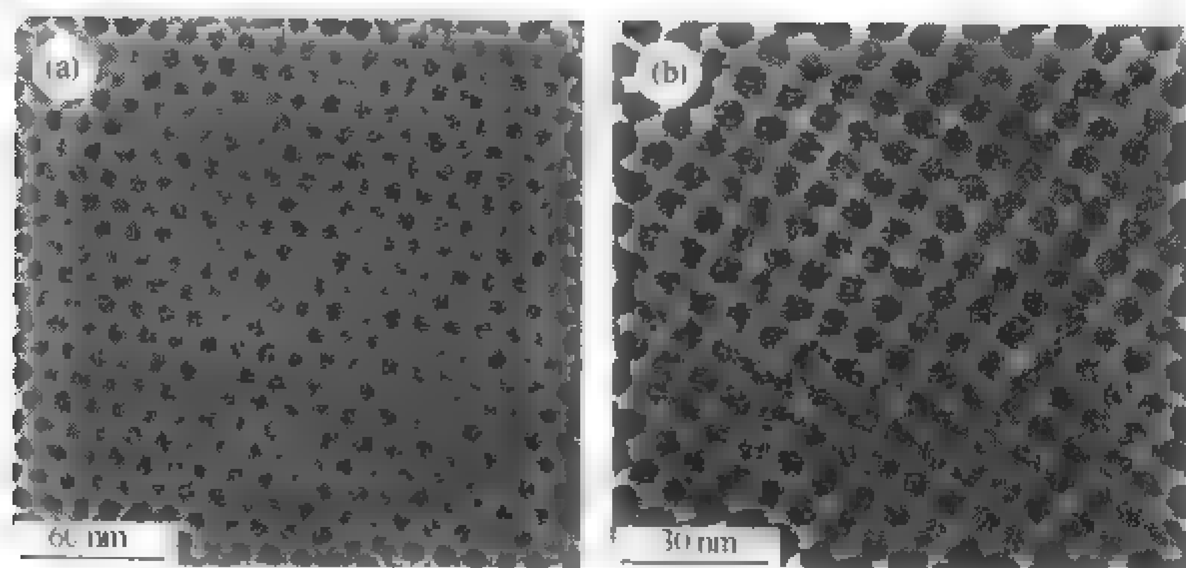


图 12.25　FePt 纳米晶体的自组装有序阵列（张金中 等，2005）

4.4　氧化物纳米晶体

氧化物纳米晶体有许多重要的应用，如在传感器、催化剂、表面涂层等领域。在自组装结构中，形状和尺寸可控的纳米晶体的合成是一项重要工作。

将纳米结构的铁磁流体晶体在空气中暴露大约一个月（在表面活性剂油酸和十氢化奈的混合液中，将羰基铁进行热分解处理），发现铁纳米晶体已转变成氧化铁。干燥胶状溶液，会在碳衬底上形成赤铁矿纳米粒子（抗铁磁性）的六角密堆积。纳米晶体的尺寸分布很窄（平均粒子尺寸6.9 nm）。通过 $Fe(CO)_5$ 和氨水间的气液反应合成的分散的 e-Fe_3N 粒子具有窄的尺寸分布，并且形成了很好的局部有序的单分子层排列。

已经有简便的方法控制 TiO_2 纳米晶体生长和纳米结构 TiO_2 基材料的形成。制备方法是基于对烷氧基钛水解和缩合的控制。改变钛/正离子比例可以获得具有不同尺寸和形状的锐钛矿结构的 TiO_2 粒子。小团簇凝结成紧密的雪球结构，这种结构按顺序自组装成超晶格。

通过 $Co_2(CO)_8$ 的热分解均质形核和生长，可以得到单分散氧化钴纳米晶体。为防止纳米晶体发生团聚，在晶体粒子生长初期加入二（2-乙基己基）丁二酸酯磺酸钠［Na(AOT)］作为表面活性剂，在纳米晶体表面形成单分子钝化层。通过对温度和浓度的控制可以优化纳米晶体的平均尺寸。氧化钴（CoO 和 Co_3O_4）是反铁磁性，在垂直方向利用有马蹄形永久磁铁产生的小磁场对氧化钴中的 Co 进行相选择。在磁场力作用下，钴纳米粒子浮在液体的表面，而氧化物粒子则留在溶液中。较小尺寸的粒子由于布朗运动悬浮在溶液中，而较大尺寸的粒子则沉降在底部。在磁场中持续 24 h，选择悬浮在溶液表面不沉降的组分，可以得到纯净的 Co 纳米粒子。

图 12.26 是 CoO 纳米晶体的单分子层组装 TEM 图像。从其插图可以看出，CoO 粒子具有四面体形状，在 TEM 图像中表现出三角形的衬度。因为某些纳米晶体的形状仅在特定的尺寸范围内才可能稳定存在，在一些情况下，通过尺寸选择可以获得形状选择。

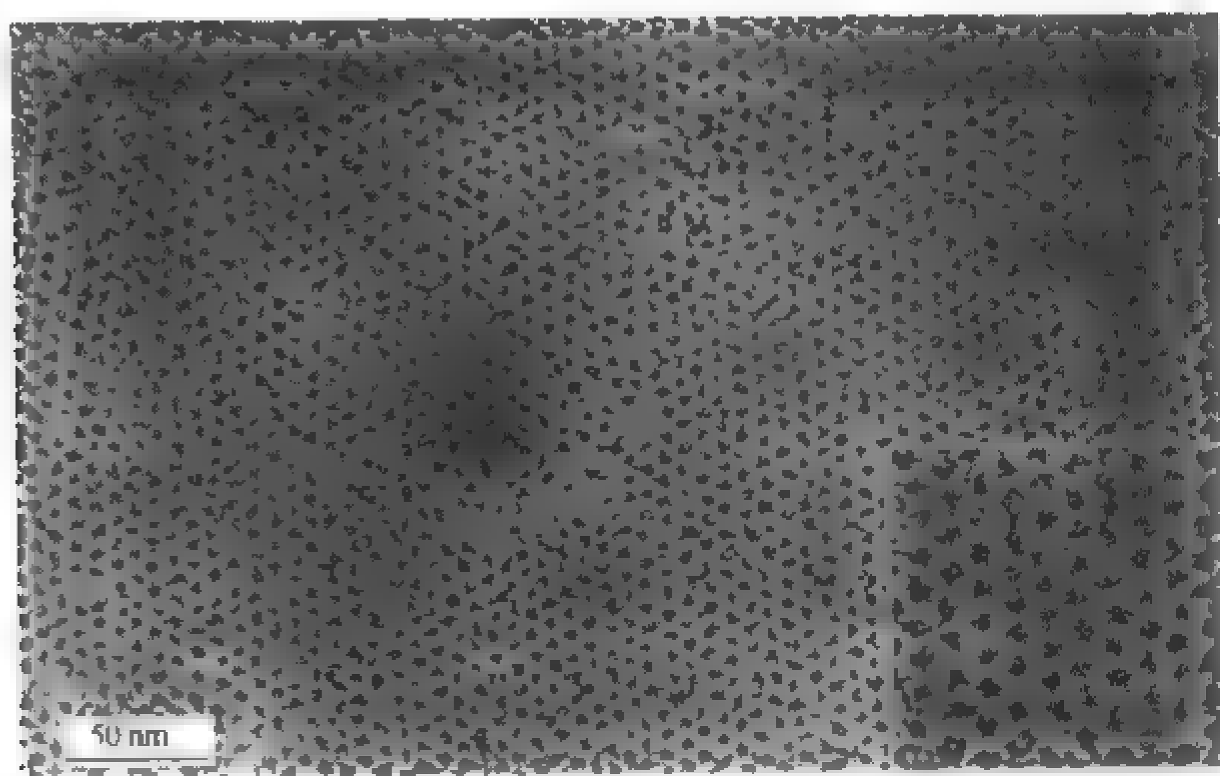


图 12.26　CoO 纳米晶体的单层自组装 TEM 图像（张金中 等，2005）

5. 纳米自组装技术

5.1　单分散纳米晶体的尺寸

对于有序自组装，尺寸和形状选择是很关键的。疏液胶体纳米晶体由于范德瓦耳斯力而相互吸引。不同纳米粒子晶胞对其之间的力的线性叠加，使得吸引力相当大。空间稳定性强烈依赖于溶剂和烷基的相互作用。缓慢地加入非溶剂可以得到纳米晶体分散的尺寸依赖絮状物。

许多溶剂/非溶剂体系可以用作尺寸选择，如己烷/乙醇、氯仿/甲醇、吡啶/乙烷体系等。非溶剂的加入增大了溶剂的相对极性，降低了絮凝作用的势垒。较大尺寸的纳米粒子有更大的可能性克服势垒而沉降。随着非溶剂的不断加入，尺寸分布变得越来越窄。加入甲醇后，光吸收峰变尖并向低能区移动。与块状体相比，纳米晶体尺寸越小，带隙越宽。吸收峰的变化意味着越来越多的大尺寸纳米晶体从胶体溶液中沉降出。该方法适用于 CdSe 半导体纳米晶体、金纳米晶体的分离，适用于相对较小的多分散性纳米粒子。

运用光蚀法降低一些纳米晶体体系尺寸分布，如在空气饱和六甲基磷酸钠溶

液中，多分散的 CdS 晶体通过单色光（波长缓慢从 490 nm 变化到 430 nm）的连续辐照，可以得到平均直径 4.2 nm 的分布。通过对 CdS 胶体光蚀产生的硫酸根离子数目的分析，CdS 粒子数目减少表明在光蚀过程中，被光蚀的 CdS 粒子凝聚成更大的粒子，并被进一步光蚀。

5.2 固定尺寸/相的纳米晶体粒子的组装

自组装的一个关键要求是纳米晶体尺寸的选择。具有粒子尺寸 r_A、r_B 的两种单分散纳米晶体（A 和 B）的混合物。在微米尺度内，当 $0.482 < r_A/r_B < 0.624$ 时，混合物可以形成稳定的结构；当 $r_A/r_B \approx 0.58$ 时，将形成稳定的 AB_2 结构；当 $0.458 < r_A/r_B < 0.482$ 时，发生相分离。

图 12.27 可以观察到纳米尺度双模型堆积的自组装，这与微米尺度的胶体晶体高度一致。因此，多分散金纳米晶体可以用来检测自组装机理。发现自组装是熵驱动的结晶过程。

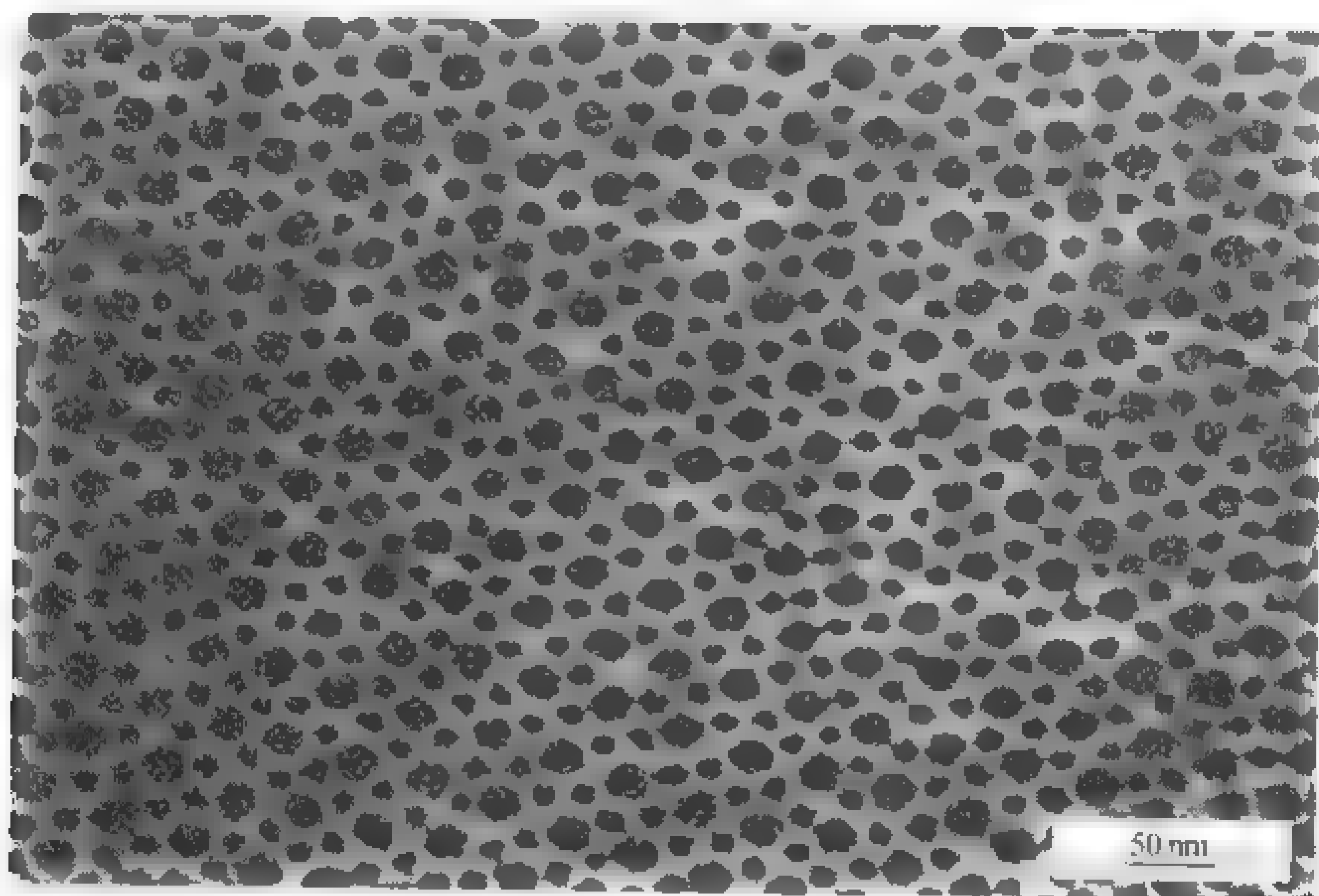


图 12.27 含有两种不同尺寸的金纳米晶体的单层有序晶格（张金中 等，2005）

在自组装过程中，由于尺寸分布，不同尺寸的粒子往往相互分离。图 12.28 是 5 nm 和 3 nm 的 Ag 纳米晶体自组装的 TEM 图像。图像表明，相同尺寸的晶体间往往形成自组装。这可能是受能量最小的驱动所致。

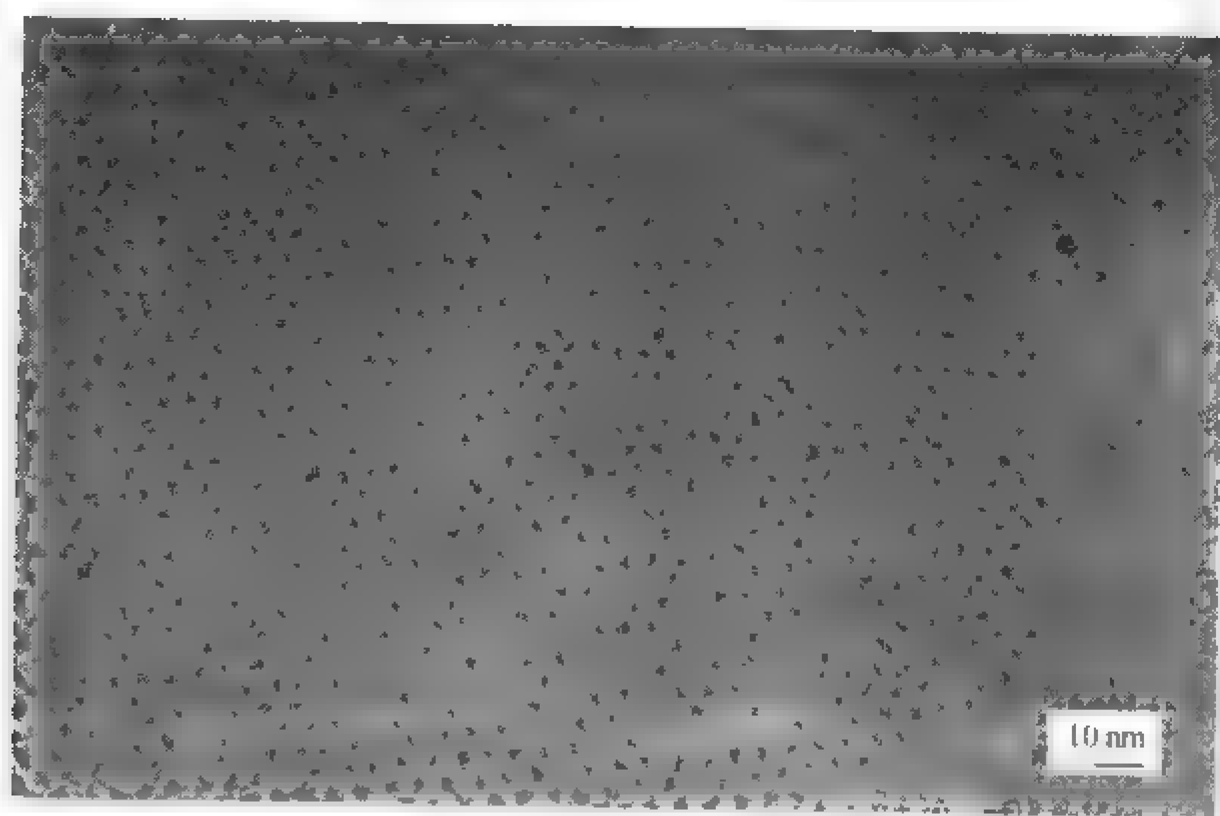


图 12.28　5nm 和 3nm 的 Ag 纳米晶体自组装的 TEM 图像（张金中 等，2005）

5.3　纳米晶体自组装的生长机理

许多类型材料的 NCA 已经实现，但生长机理是一个问题。在许多 TEM 观测中，纳米晶体黏附在衬底表面，在 NCA 之间并没有"起球（piling up）"效应，在缓慢的干燥过程中，在液体表面形成 NCA。纳米晶体起初都是悬浮在溶液中。如果纳米粒子在液体中的扩散速率低于液体表面的蒸发速率，在液体表面正下方的粒子浓度就增大，可能导致在液体表面形成二维单分子层的自组装，而且表面张力可能是继续自组装的驱动力。随着蒸发的不断进行，如果溶液中还有足够的粒子，在第一层表面会形成第二层自组装。最后，当蒸发层到达衬底时，由于液滴和平的衬底表面的不匹配，二维组装 NCA 层可能破裂，但在大尺寸的 NCA 之间可能并不存在重叠。

图 12.29 为 Ag 的 NCA 过程。由球形纳米粒子组成的大多数 NCA 具有小片结构和大尺寸的单分子层，表明生长是层层相叠的外延附生生长。如果纳米晶体被驱使扩散到液体表面，通过测量缓慢干燥过程下生长的 Ag-NCA 的结晶度，可验证机理。

对于多面体纳米晶体，自组装的 NCA 总是具有小片结构，可以观察到孪晶、堆垛层错等表面缺陷，这表明每一层是行到行、粒子到粒子生长的，这也支持了扩散模型。从 Harfenist 等的实验观测可以看出，Ag-NCA 的三角片状结构被 3 个（110）面界定，面法线为［111］s。这种类型的结构可能是从单形核生长而来，这种单形核是沿［110］晶向行到行的二维生长得到的，形成三角形单分子层；

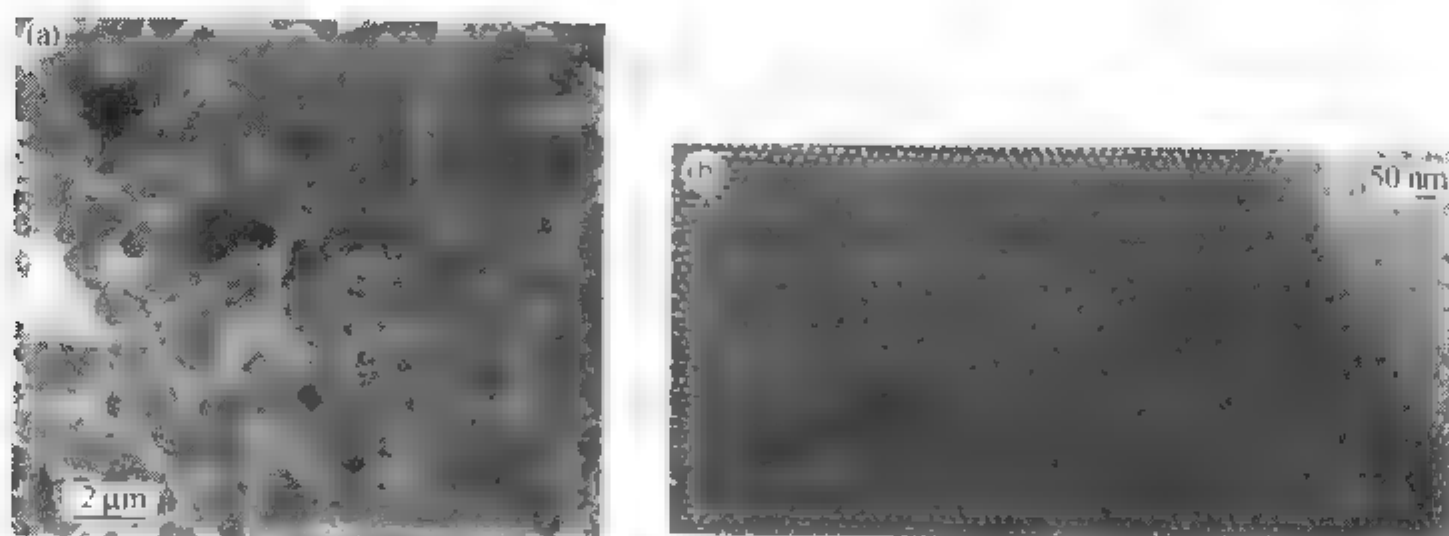


图 12.29　Ag 的 NCA 过程得到的具有一致厚度的片状结构（张金中 等，2000）
(a)（111）a 晶面的三角形状；(b) 自组装的放大 TEM 图像

在三角形单分子层表面存在连续的逐层外延生长，因此粒子可能形成片状结构。

6. 自组装的纳米晶体性能

制备面积大和结构可控的自组装体系是很困难的。自组装受到很多条件的影响，缺陷也是不可避免的。重要的是对这些缺陷的自组装结构进行处理。

分子线相连的金属/自组装单分子层异结构的二极管已经制造出，电子迁移测量对异结构的不对称性具有一种特殊的纠错功能。用这些导电的分子线连接金属纳米晶体，二极管的直径可以降到 10 nm 以下。弄清金属纳米晶体和表面活性分子之间的键合，弄清金属纳米晶体内部和相互之间的电荷传递过程，以及弄清纳米晶体间的相对距离，是非常重要的。

纳米金属团簇的密堆平面阵列已经用于纳米自组装，通过两端的刚硬、有机分子，以共价键相连接。将被烷硫醇单分子层包裹的金纳米晶体从胶体溶液中取出，再放在平面衬底上形成紧密堆积的团簇单分子层。芳基二硫醇或芳基二异腈取代了烷硫醇分子，并与单分子层中的团簇共价相连，形成金属 QDs 的二维超晶格。电子电导是通过直径为 3.7 nm 金团簇的超晶格来完成的，金团簇沉积在 SiO_2 衬底上，通过芳基二异腈相连，表现出非线性库仑电荷行为。由芳基二硫醇和芳基二异腈分子相互连接的金团簇产生的电子电导，可以用 STM 进行测量，测量沉积在二硫醇自组装层（SAM）沿 Au_2（111）表面生长的金团簇的电流－电压特性。室温下小于 2 nm 的团簇在电导上表现出“库仑阶梯”行为。

原位测量法可用来测量有机官能化银纳米晶体的线性和非线性光学性能。Langmuir 单分子层是粒子间距的连续函数，图 12.30 给出了银单层薄膜的阻抗光谱和光吸收谱。因为单分子层从金属核表面平均间隔为（12 ± 2）Å 压缩到

(5±2) Å的线性和非线性光学特性揭示了经典的和量子的粒子间耦合现象。低于5Å时，在两种光学信号中都可以明显观测到绝缘体向金属转变的证据。非线性的光学反应急剧地降到几乎为一个定值，线性反射率快速降低到可以与连接的金属膜相匹配，这种转变是可逆的，粒子可以重新溶解为胶体，如果孔道开通，可以通过近乎绝缘的银纳米晶体的光学特性来重新表征薄膜。金属和绝缘体间的转变可以用一个新的参数 $D/2\gamma$ 来描述。其中，D 是粒子间隔；γ 是单分散纳米晶体的半径。$D/2\gamma>1.3$，光学响应遵循经典耦合模型；$1.2<D/2\gamma<1.3$，线性和非线性光学响应中量子耦合占优势；$D/2\gamma<1.2$，可以观察到明显的金属/绝缘体转变。

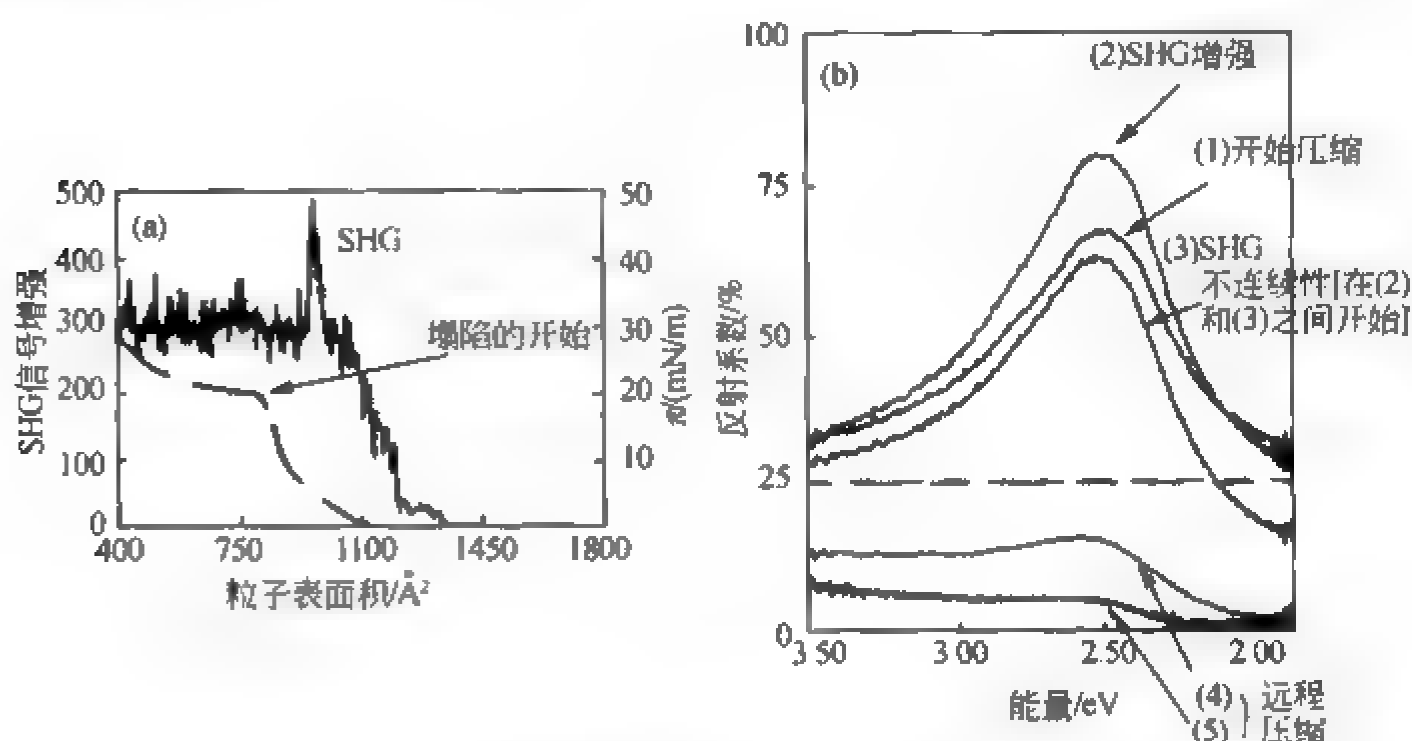


图 12.30　银单层薄膜的阻抗光谱和光吸收谱（张金中 等，2005）
(a) SHG 信号增强与粒子表面积的关系；(b) UV 光吸收谱

Alivisatos 等提出了一种合成“纳米晶体分子”的方法，金纳米晶体离散的数目组成了空间的确定结构，这一结构以 DNA 双螺旋模型（Watson-Crick model）为基础。具有特定长度和次序的单股 DNA 低核苷酸吸附在单个纳米晶体上，加入补充的单股 DNA 模板使其组装成二聚体和三聚体。

自组装的构造单元是磁性纳米晶体，将会额外地引入一些磁性效应。钴纳米晶体的二维单分子层成块温度为 58～63 K（绝缘体钴纳米晶体的平均尺寸约 5.8 nm）。在三维纳米晶体的自组装中这种差别会更大。磁性测量表明，165 K 时超顺磁性向铁磁性的转变，是由紧密堆积的纳米晶体网格中静磁粒子间相互作用造成的。但分散的磁性纳米晶体的稀释溶液，转变温度为 105 K。研究结果表明，自组装中的纳米晶体之间的相互作用会影响磁性。

量子势阱中的量子限制斯达克谱线碰裂效应对光学调制很有用。在半导体

中，能级由于外部电场的存在而进行协调，因此，纳米尺度的斯达克谱线碰裂效应很强烈。由于量子效应，不同粒子尺寸的半导体纳米晶体能发出不同的颜色。这一特性可以用来示踪分子或细胞。应用这种技术，可以示踪它们在生物组织中扩散和运动的轨迹，这是纳米晶体在生物医药研究上的应用。

7. 模板辅助纳米自组装

纳米粒子间的相互作用以范德瓦耳斯力为主。这种弱相互作用对于自组装中的有序排列仅仅起到有限的促进作用，自组装的有序性主要是由粒子尺寸、表面钝化层的厚度以及形状决定的。纳米结构自组装的关键是制备大尺寸、长程有序、无缺陷的自堆积结构。溶液化学方法在自组装应用上是理想的，但大尺寸的自组装要借助于模板。模板作为形成有序结构的主体基质，可以制备出大尺寸、结构可控制的自组装结构。

7.1 纳米孔道阵列辅助自组装

电化学腐蚀得到的氧化铝纳米孔穴，是线状和棒状结构自组装的好的模板。酸性电解质中铝可在阳极氧化作用下制得氧化铝，阳极多孔氧化铝是带有纳米孔穴排列的自组装结构，这种阳极多孔氧化铝是具有中心的、圆柱形的、尺寸均一的孔穴，即圆柱形六角小腔的堆积排列。这些孔穴是纳米小腔体，可以制作成一系列的纳米结构，例如磁性纳米棒阵列用于纵向磁数据存储、光学器件、功能电极和电子发光显示器件。利用这些结构作为模板，已经合成了Y形、线形碳纳米管和半导体纳米线。

利用导体金属注射到沟槽绝缘面上，可以制备长的、纳米尺寸的金属线，已经制出长 50 μm，宽 200 nm，堆积密度 $5\times10^{8}\ cm^{-2}$ 的大面积排列的纳米线。

利用分子结构可以得到超小尺寸的沟槽，如石墨型碳纳米线的规则包覆，以及介观基质 MCM-41 的 3 nm 宽的六角形沟槽。通过蒸汽或溶液转移引入丙烯腈单体，并在带有自由基引发剂的槽中聚合。槽内聚丙烯腈的热解会产生丝状物，这些丝状物的微波传导率是块状炭化聚丙烯腈的 10 倍。

7.2 纳米自然结构在自组装中的应用

生物结构是分子水平或细胞水平的自组装，细菌的S层，包含着原始细菌细胞被覆的自然特征。S层是单个蛋白质或糖蛋白分子的二维晶体结构，在 3～30 nm范围内的形态单元的间隔，显示了斜方、正方、六角晶格的对称性。大多数的S层厚度在5～15 nm，具有尺寸均一的微孔，其形态结构在2～6 nm 范围

内。S 层可以作为 5 nm 尺寸的 CdS 纳米晶体有序二维排列原位成核的模板。

纳米结构的 TiO_2 保护面可以用蛋白质晶体做模板来制备。从生物晶体到金属氧化物膜，再到石墨衬底的转变，是通过平行操作来实现的。直径为 10 nm 的孔穴的周期性排列是通过光滑石墨表面快原子束研磨制得的，以石墨表面 3.5 nm 厚的 TiO_2 面作为保护层。利用可控化学腐蚀，这种保护层技术可以用来制备硅表面的硅 QDs。

光导纳米晶体自组装也是一种控制纳米晶体自组装的有效方法，应用光敏基质和合适的防护层，在基质上形成不同的自组装花样。如表面结合的氨基基团可以衍生出硫烃终端，因此 CdS、CdSe 以及其他的半导体或金属纳米晶体的光导自组装也是可行的。

7.3　碳纳米管阵列的催化辅助生长

用 CVD 法生长碳纳米管（CNTs）时，生长速率依赖于金属催化剂，如 Fe 和 Ni，金属粒子作为催化活点可以促进碳原子规则生长。金属粒子能够固定 CNTs 的底部，或者在反应初期依赖于纳米粒子和衬底间的键合力。一个纳米粒子总是对应于一个 CNTs 的形核和生长，如果催化粒子的分子分布能在衬底表面上进行控制，那么会形成由催化剂决定的具有垂直模式排列的线状 CNTs。图 12.31 给出了由 CVD 法直线生长的 CNTs 图像。直线 CNTs 的生长是自组装过程。这类结构在电子场发射显示和环境净化方面有独特的应用。

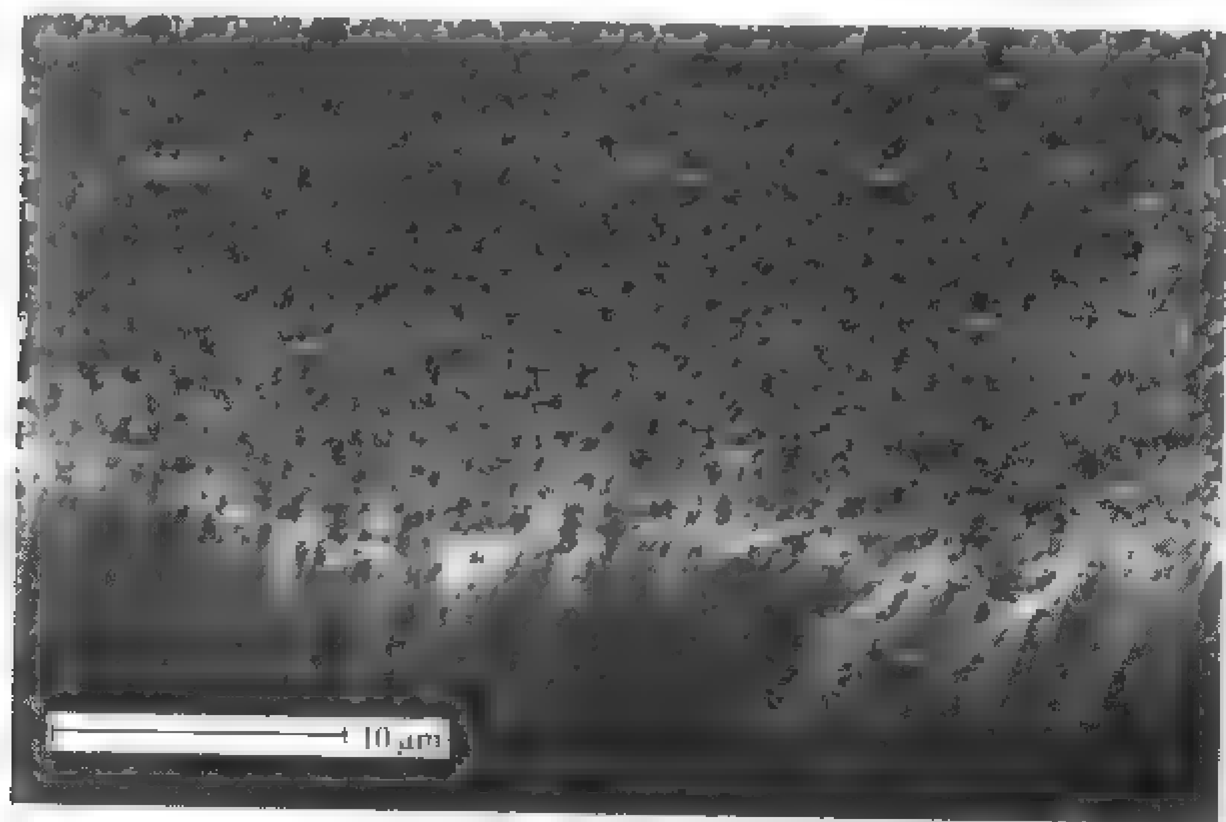


图 12.31　CVD 法制备的 CNTs 图像（张金中 等，1999）

第十三章　晶体的X射线分析

1. X射线分析基础

1.1　X射线发现

1895年，伦琴发现了X射线，1901年获诺贝尔物理学奖。1912年，劳厄发表了计算衍射条件的劳厄方程，1914年获诺贝尔物理学奖。布拉格提出了布拉格方程，1915年获诺贝尔物理学奖。此后，X射线给晶体学研究带来飞速发展。

X射线和可见光一样属于电磁辐射，但其波长比可见光短得多，约为10^{-2}~10^{2} Å。X射线的频率大约是可见光的10^{3}倍，所以它的光子能量比可见光的光子能量大得多，具有明显的粒子性。

波长短的X射线为硬X射线，波长长的X射线为软X射线。软、硬表示X射线穿透物质的能力。用于结构分析和成分分析的一般为短波长的X射线，用于医学透视的一般为长波长的X射线。

X射线光学具有与普通光学相似的理论基础，但两者的性质却有很大的区别，X射线与物质相互作用时产生的效应和可见光也迥然不同。

1.2　X射线的性质

1.2.1　一般性质

X射线和其他电磁波一样，能产生反射、折射、散射、干涉、衍射、偏振和吸收等现象。但是，在通常实验条件下，很难观察到X射线的反射。只有在其掠射角极小（不超过20′~30′）时，X射线能产生全反射。对于所有的介质，X射线的折射率n都小于但近于1，几乎不能被偏折到有实际用途的程度，不能像可见光那样用透镜成像。

1.2.2　衍射性质

在物质的微观结构中，原子和分子的距离（1~10 Å）正好在X射线的波长范围内，晶体对X射线的散射和衍射能够传递丰富的微观结构信息。X射线应用研究，都集中在散射和衍射现象上，X射线衍射方法是研究物质微观结构的主要方法。

1.2.3 穿透性质

X 射线可以穿透许多物质。在穿透物质的过程中，被吸收的程度则与物质的组成、密度和厚度有关。X 射线与物质之间的物理作用有入射线被电子散射（衍射）以及入射线能量被原子吸收。

1.2.4 散射性质

X 射线散射又分为两种：一种是只引起 X 射线方向的改变，不引起能量变化的散射，称为相干散射，这是 X 射线衍射的物理基础；另一种是既引起 X 射线光子方向改变，也引起其能量改变的散射，称为不相干散射。

1.2.5 吸收性质

物质吸收 X 射线主要表现为光电效应、俄歇效应和热效应。光电效应产生光电子和二次 X 荧光，用于物质成分的分析（XPS、XRF）。俄歇效应产生俄歇电子，也可用于对物质的成分分析。热效应可以使物质发热。

1.3 X 射线管的类型

高速运动的电子束流轰击样品时，还会产生一些重要的 X 射线信号。有多种 X 射线产生机制，但能获得足够强度的 X 射线的方法是用高速电子束轰击阳极靶的表面，X 射线管工作原理如图 13.1 所示。

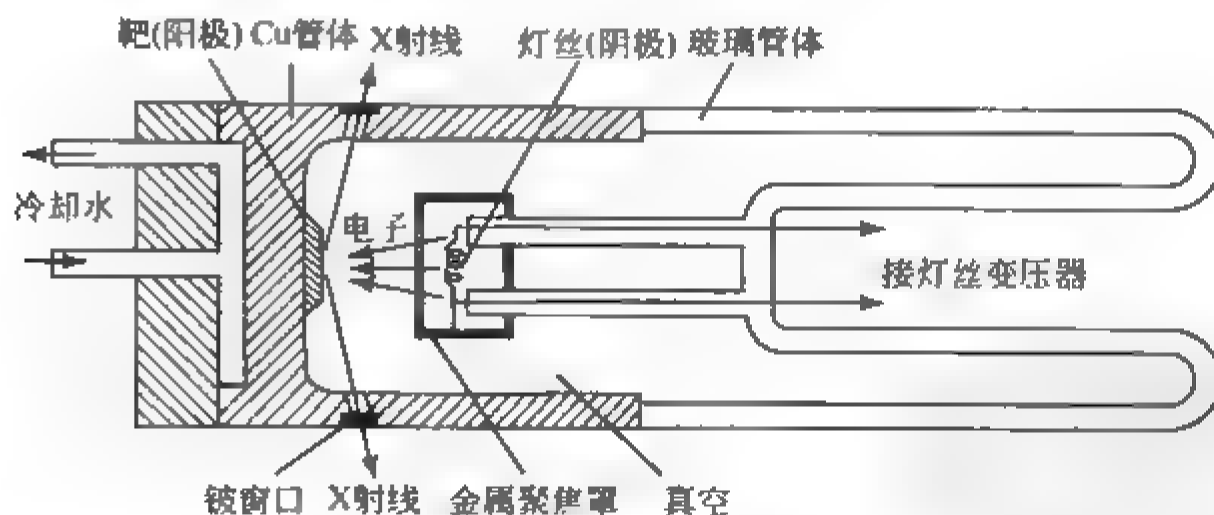


图 13.1 X 射线管工作原理

当灯丝被电流加热至 2000 ℃时会产生大量的热电子，在高电压的作用下高速电子轰击到靶面上。高速电子到达靶面，其动能部分转变为辐射能，以 X 射线的形式释放出来。X 射线管有 3 种类型：①可拆式管；②密封式管；③转靶式管。

2. 晶体对 X 射线的衍射

2.1 衍射的概念

X 射线作用到晶体上会发生衍射现象，这是一种重要性质。晶体结构（原子、分子或离子的排列）具有三维周期性。当 X 射线被晶体散射时，散射光的波长等于入射光波长，因此会互相干涉，在一些特定的方向加强，产生衍射效应。

晶体可能产生衍射的方向取决于晶体结构的类型及其基本参数（晶胞参数、晶面间距等），即取决于晶体构型的几何性质。

产生衍射的强度取决于晶胞中的原子种类、数量及其具体分布排列，取决于晶体的实质内容。光波的合成条件：波长相等，光程差 = 波长的整数倍。

2.2 劳埃方程

一个行列对 X 射线的衍射见图 13.2。行列为结点间距相等的一列原子，原子间距彼此相等、无限重复。波长为 λ 的单色 X 射线从某一方向作用到行列上（即照射到行列中的原子上），则可由行列中的原子产生出波长等于入射光波长的二次 X 射线。

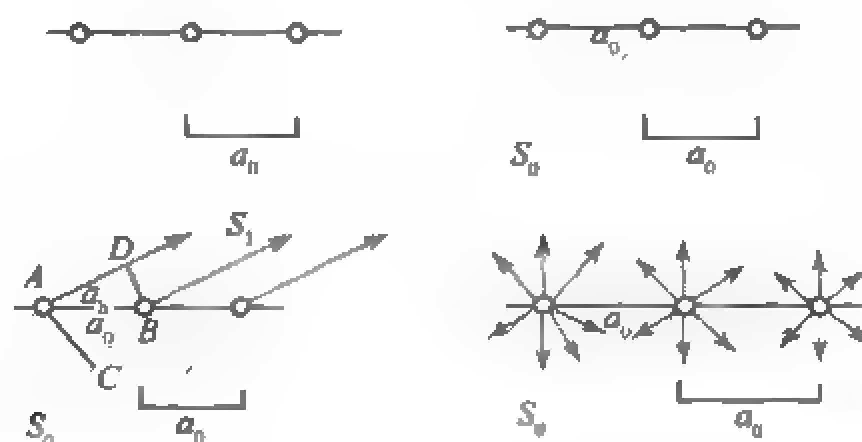


图 13.2　一个行列对 X 射线的衍射

原子产生二次射线（即散射出二次射线）的特点是保持原来的光波相位连续。尽管每个原子产生的二次射线是非常微量的，但由于晶体具有无限多个原子，因此，多个原子产生的二次散射互相叠加，将得到强度可观的二次射线信号。其一方向产生衍射（干涉加强）的条件：相邻原子产生二次射线，其光程差等于 $n\lambda$。

入射线方向 S_0，与行列夹角 α_0。假定在 S_1 方向产生了衍射信号，则这时相邻原子产生的二次射线的光程差为

$$\Delta = AD - CB = Ab\cos\alpha_h - AB\cos\alpha_0 = a_0(\cos\alpha_h - \cos\alpha_0)$$
$$= h\lambda (h = 0, \pm 1, \pm 2\cdots)$$

由公式可知，衍射线必须与行列成 α_h 角，即与行列夹角为 α_h 的方向都可产生衍射，见图 13.3、因此衍射线分布在一个圆锥面上，圆锥的半顶角为 α_h。

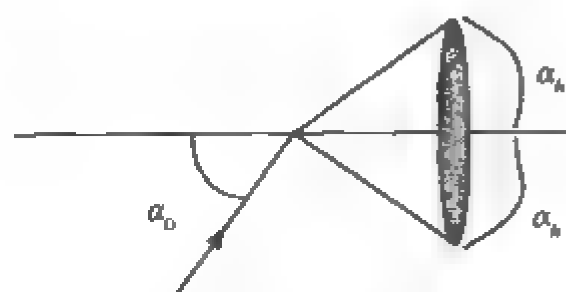


图 13.3　衍射线分布在一个半顶角为 α_h 的圆锥面上

h 每取一个整数值（0, ±1, ±2…），即形成一个圆锥状衍射面，因此最终的衍射效果为一套圆锥，如图 13.4 所示。

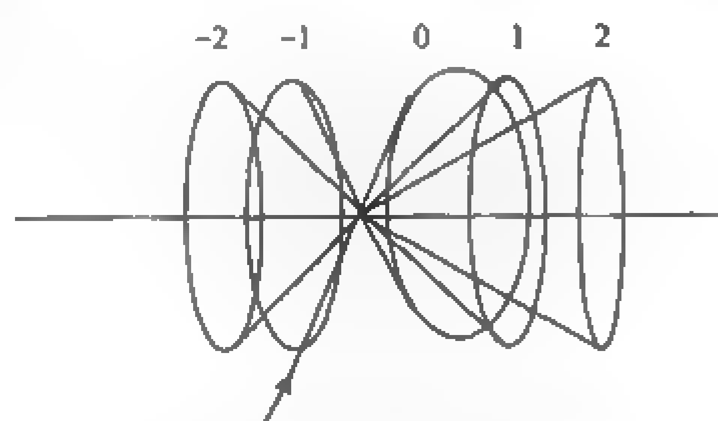


图 13.4　衍射效果为一套圆锥

当入射方向为特殊方向（α_0 =90°）时（图 13.5），

$$a_0\cos\alpha_h = h\lambda$$
$$\cos\alpha_h = h\lambda / a_0$$

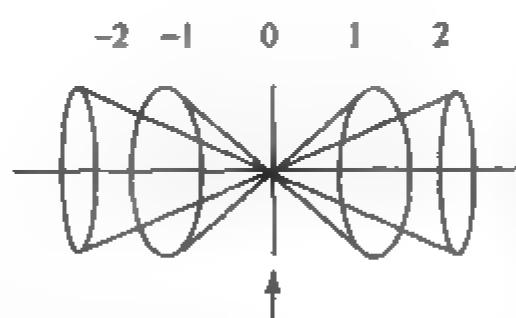


图 13.5　入射方向为特殊方向（α_0 =90°）时

一个晶层（面网层）对 X 射线的衍射（图 13.6），得到两个方向相交的行列，X 行列和 Y 行列，其结点间距分别为 a_0，b_0，入射线分别与其夹角为 α_0，β_0。

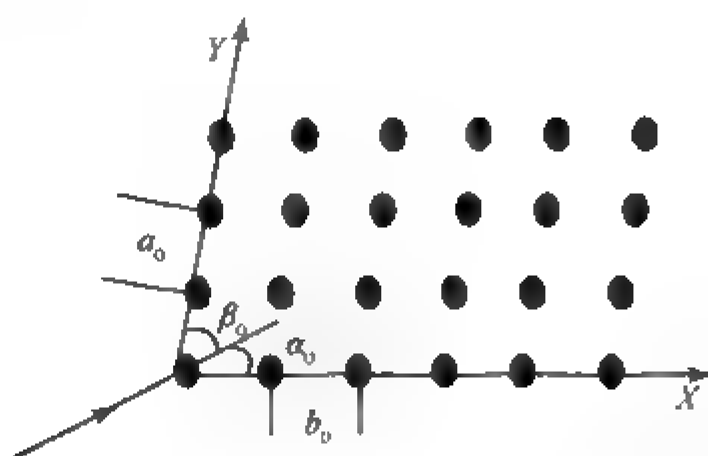


图 13.6 一个晶层（面网层）对 X 射线的衍射

因此可按两个相交行列来考虑去衍射效应，满足两个行列的衍射方向，必须满足：

$$\begin{cases} a_0(\cos\alpha_h - \cos\alpha_0) = h\lambda \\ b_0(\cos\beta_k - \cos\beta_0) = k\lambda \end{cases} (h,k = 0, \pm 1, \pm 2\cdots)$$

最终的衍射方向为两个方向圆锥（两套圆锥）的交线，见图 13.7。

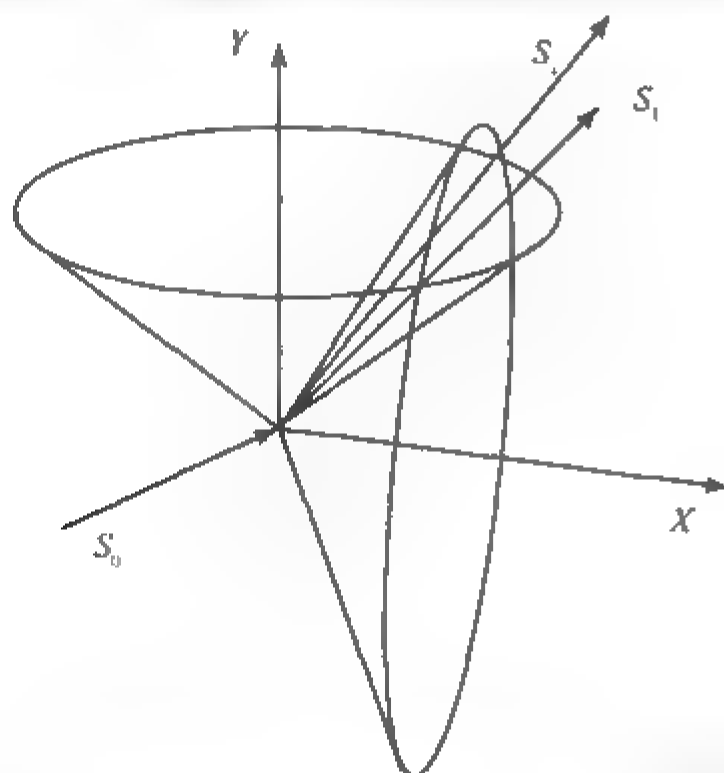


图 13.7 衍射方向为两个方向圆锥（两套圆锥）的交线

同样道理，三个方向的结晶格子所形成的衍射为三个方向圆锥的公共交线，见图 13.8。

要满足的方程式如下：

$$\begin{cases} a_0(\cos\alpha_h - \cos\alpha_0) = h\lambda \\ b_0(\cos\beta_k - \cos\beta_0) = k\lambda \\ c_0(\cos\lambda_l - \cos\lambda_0) = l\lambda \end{cases} (h,k,l = 0, \pm 1, \pm 2\cdots)$$

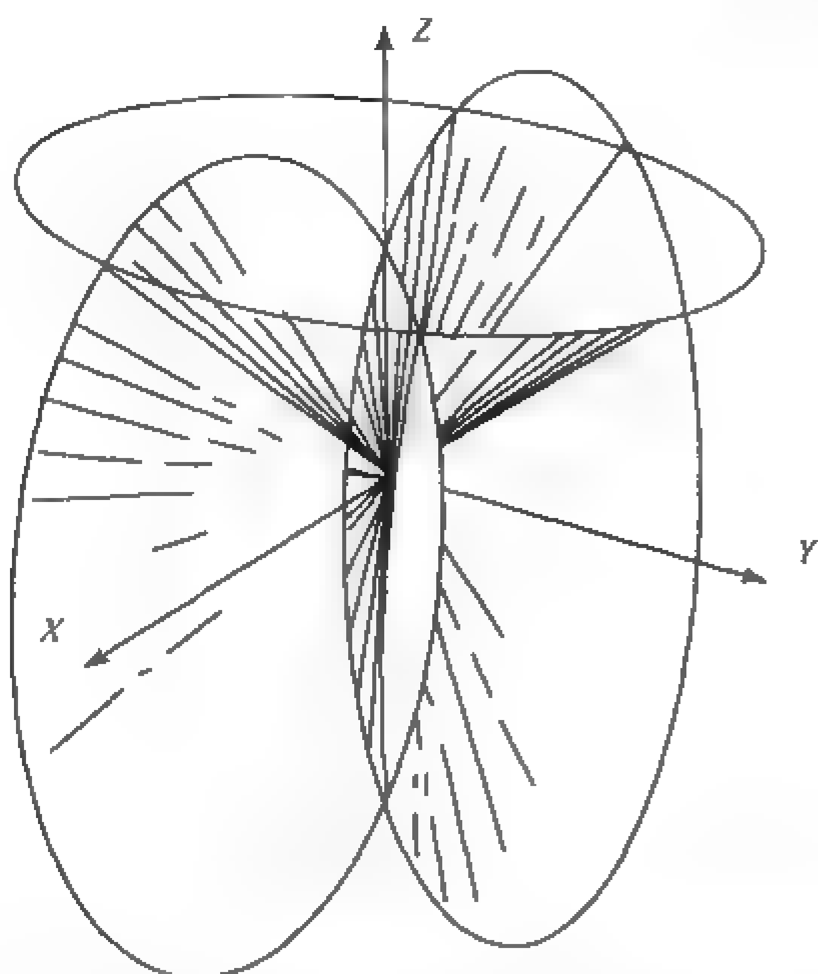


图 13.8　晶体格子形成的衍射为三个方向圆锥的公共交线

在直角坐标系的情况下，还有一个几何表达式：$\cos2\alpha_h + \cos2\beta_k + \cos2\gamma_l = 1$。

以上四个方程式统称为劳埃方程式。式中，a_0，b_0，c_0 为晶胞轴长；α_0，β_0，γ_0 为入射线夹角；α_h，β_k，γ_l 为衍射线夹角；λ 为 X 射线的波长；h，k，l 取整数（衍射指数，等同于面网符号）。

2.3　布拉格方程式

晶体的空间格子可划分为一族平行且等间距的面网。例如对于等轴晶系，$d_{001} = a$；即（001）面网组的面网间距等于 a，并且彼此平行。设有一组面网，间距为 d_{hkl}，一束平行的波长为 λ 的 X 射线照射到该面网上，入射角为 θ。假定在其“反射”位置产生了干涉加强的现象，即产生了衍射。

现在考虑相邻面产生衍射的条件：如图 13.9 所示的面 1，2，3…间距为 d_{hkl}，相邻两个面上的入射线和散射线的光程差为 $MB + BN$，而 $MB = BN = d_{hkl}\sin\theta$，即光程差为 $2d_{hkl}\sin\theta$，当光程差为波长 λ 的整数倍时，相干散射波就能互相加强从而产生衍射。由此得晶面族产生衍射的条件为

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

式中，n 为 1，2，3…称为衍射级数；θ 为相应 n 值的衍射角。该式即为布拉格方程，是 X 射线晶体学中最基本的方程之一，见图 13.9。

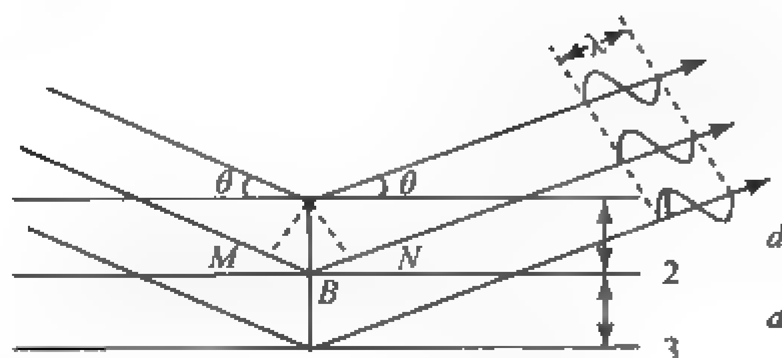


图 13.9 布拉格方程的证明

可以把晶体对 X 射线的衍射看成“反射”。只有符合布拉格方程的反射才能发生，又常称为“选择反射”。

2.4 两种方程式的统一

将劳埃方程式变形：

$$\begin{cases}(\cos\alpha_h - \cos\alpha_0) = h\lambda/a \\ (\cos\beta_k - \cos\beta_0) = k\lambda/b \\ (\cos\gamma_l - \cos\gamma_0) = l\lambda/c\end{cases}$$

左边的平方和经数学变换后为 $4\sin2\theta$。右边的平方和为 $(h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2)\lambda^2 = \lambda^2/{d_{hkl}}^2$。布拉格方程式有普通形式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 和标准形式 $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$。

2.5 布拉格方程式的意义

1）由 $\lambda = 2d\sin\theta$ 可知，面网间距越大，衍射角 θ 越小，见图 13.10。

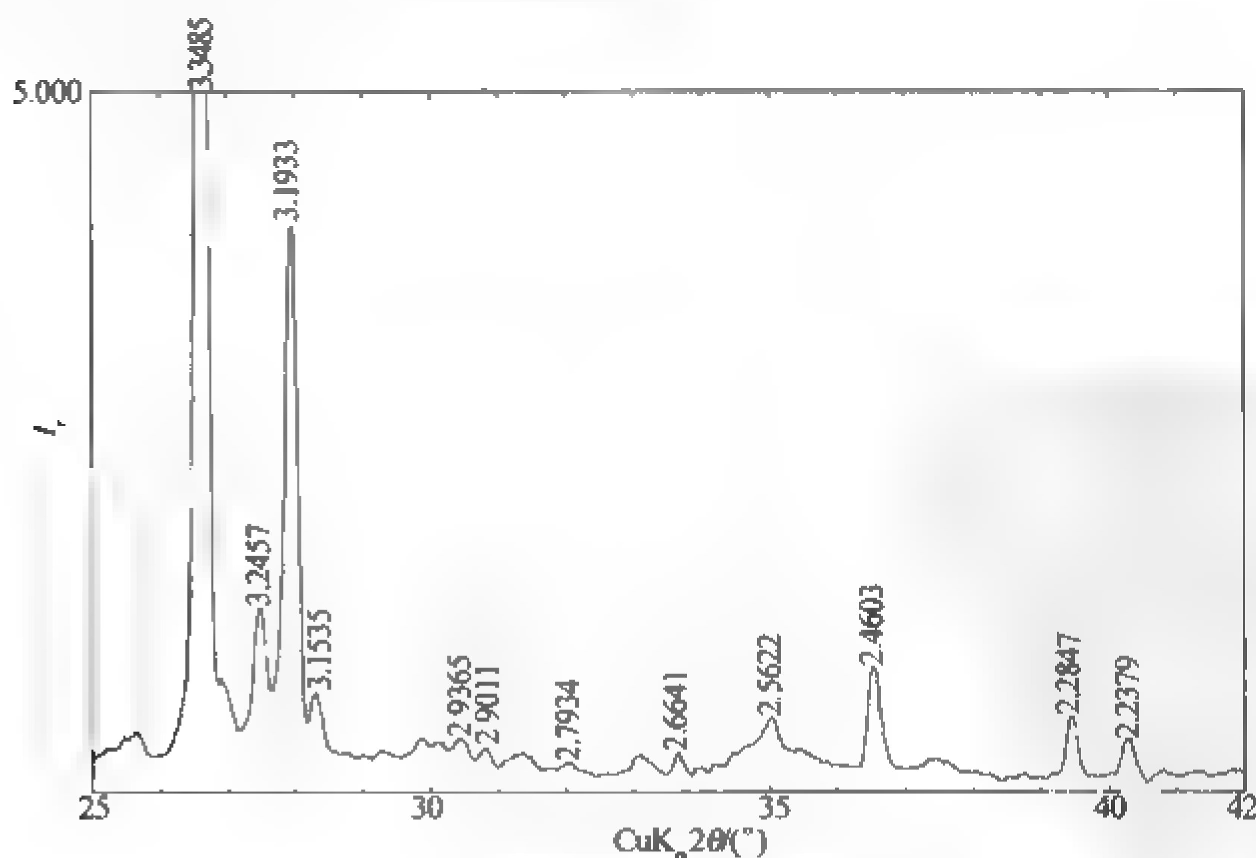


图 13.10 面网间距越大，衍射角 θ 越小

2）根据 $\lambda=2d\sin\theta$，可求得 d，$d=\lambda/(2\sin\theta)$ 即固定波长，通过测定衍射角度的方法求得 d。

从而产生了两种不同类型的 X 射线衍射方法（固定波长，通过测定衍射角的方法求得 d）：多晶方法（粉末法）用于物相分析，单晶方法用于晶体结构解析。

2.6　布拉格方程式和衍射方向

对于特定的面网，如（110），产生符合布拉格方程的衍射如图 13.11 所示，因此，在实际测量中所得到的衍射角度都为 2θ。

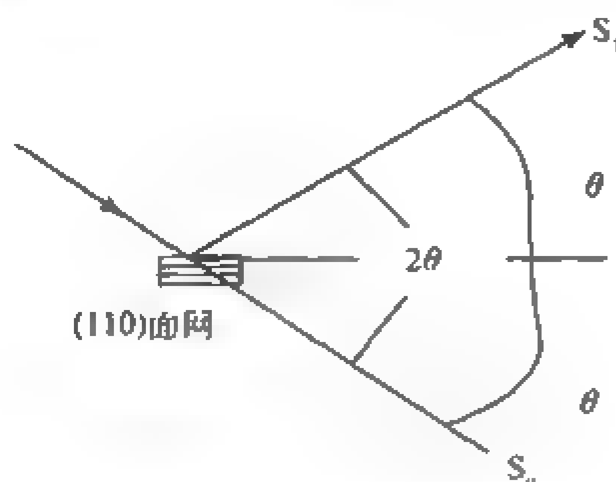


图 13.11　衍射角的 2θ 角度表示

2.7　面网间距检测范围

根据 $\lambda=2d\sin\theta$，$d=\lambda/(2\sin\theta)$，$\theta=90°$时，能获得最小的 d，等于波长的一半；$\theta\to0$ 时，d 为无穷大。因此，理论上能检测到的面网间距范围为 $\lambda/2\to\infty$。

接近于0°的位置有入射光直射的干扰，因此总有一个衍射盲区。一般的衍射分析仪器，盲区为 0 ~ 3°，因此所检测的面网间距范围约为 0.8 ~ 3 nm（Cu 靶）。

小角衍射仪，只分析 0.5 ~ 5°范围内的衍射，分析范围为 1nm 至几十纳米。

3. 晶体结构的 X 射线分析原理

3.1　晶体结构的 X 射线研究

1855 年，布拉维推导出晶体的空间格子只有 14 种，为近代晶体结构学理论奠定了基础。1889 年，晶体学家费德洛夫（俄，Federov）推导出晶体结构的一切可能的空间对称形式，即 230 种空间群。此后，申弗利斯等分别推导出相同的 230 个空间群。晶体结构的空间几何理论日趋完善。1909 年，劳厄提出了 X 射线

通过晶体会出现干涉现象，证明了晶体格子构造的客观性，开创了晶体学研究新时代，为研究固体状态提供了一种威力空前的方法。

X 射线分析使晶体结构和分子构型的测定从推断转为测量，这一进展对整个科学的发展有着重要的意义。此后，法国学者布拉格父子在一个不长的时期内测定了许多晶体结构，改善了晶体结构测定的理论和实验技术，从而开拓了晶体结构研究的新领域。

X 射线的发现与应用使晶体形态学进一步发展到晶体结构学。从 1909 年 X 射线通过晶体产生衍射效应的实验第一次获得成功以来，所有已知晶体结构的测定基本上都是应用上述方法做出的。大量的实际晶体的结构被揭示出来，并在此基础上发展建立起了研究晶体成分和晶体结构的学科，即晶体化学。

晶体结构的 X 射线分析是一种传统经典的研究方法，近百年来，X 射线分析方法在晶体结构和晶体化学研究方面占据统治地位。现代测试分析方法，如电子显微分析、扫描隧道显微分析、原子力显微分析的发展，开拓了晶体结构和晶体化学研究的新领域，但还需清楚地认识到，晶体结构的 X 射线分析研究仍然占有不可替代的地位。

3.2　晶体对 X 射线的衍射

3.2.1　*衍射方向和衍射强度*

X 射线与晶体作用后，产生的衍射效应包括两个方面：一个是 X 射线衍射的方向，一个是 X 射线衍射的强度。

1）衍射方向

布拉格方程和劳厄方程确定了衍射方向与晶体结构基本周期的关系，通过对衍射方向的测量，可以确定晶体结构的对称类型和晶胞参数。

2）衍射强度

X 射线对于晶体的衍射强度是指在一定的衍射方向上的衍射强度，衍射强度可用来测定原子在晶胞中的位置，衍射强度决定于晶体中原子的元素种类及其排列分布的位置。

3）晶体的 X 射线衍射

一些 X 射线穿过晶体时作用在一个电子上会引起波长不变的散射，这是一个电子引起的相干散射；一个原子的多个电子集合的干涉现象可说明原子的散射；晶体中原子呈规则排列，系列原子散射产生的干涉结果，在特定的方向上散射的 X 射线具有一定的强度，这就是晶体的 X 射线衍射。

3.2.2　电子的 X 射线衍射

X 射线是一束波长较短的电磁波，其波长约为 0.001～10 nm，在其传播的垂直方向有电矢量与磁矢量。在电场作用下电子产生振动，振动的电子成为一个辐射源，在一些方向产生了具有相同波长的次生电磁波，产生电场强度。X 射线分析中磁场强度很小，可忽略不计。

3.2.3　一个原子的散射作用

原子由原子核及核外电子组成，由于核的质量比电子大得多，而散射能力与质量成反比，因此讨论原子的 X 射线散射时，不考虑核散射的影响。原子对 X 射线的散射能力是随原子的电子数而递增的，并和电子的分布有关，还和衍射角 θ 及 X 射线波长 λ 有关。原子在空间有一定的体积，核外电子按一定的轨道分布，原子对 X 射线的散射强度不是简单等于一个电子的散射强度的倍数。一个原子的散射是各部分电子散射波干涉的结果，原子散射振幅为各部分振幅的积分，这一结果为原子散射因子。

3.2.4　一个晶胞对 X 射线的散射及结构因子

晶胞由 3 个平移矢量 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 所确定，晶胞中有 n 个原子。设第 j 个原子在晶胞中的分数坐标为 (x_j, y_j, z_j)，原子散射因子为 f_j，原子 j 到坐标原点的矢量为 $\boldsymbol{r}_j$，见图 13.12（a）。

$$\boldsymbol{r}_j = x_j\boldsymbol{a} + y_j\boldsymbol{b} + z_j\boldsymbol{c} \tag{13.1}$$

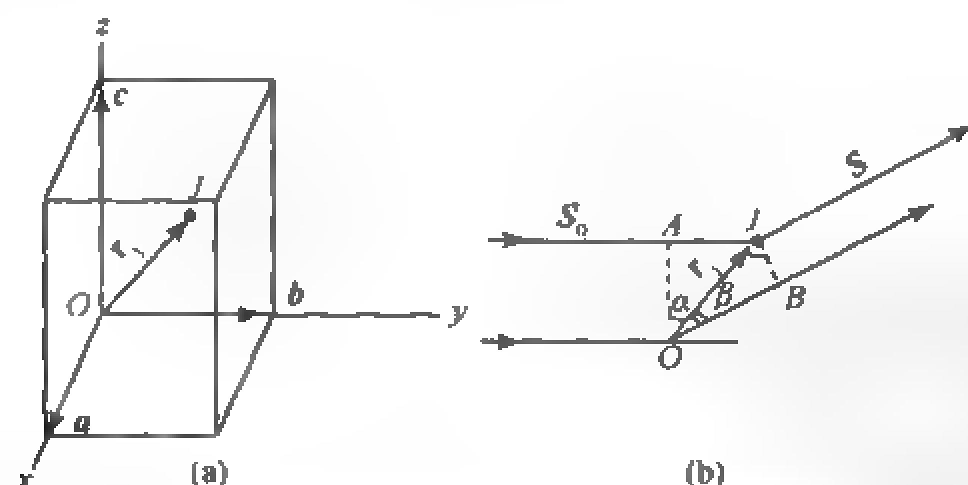


图 13.12　晶胞中 j 原子与原点 O 所散射波的光程差

X 射线通过晶体后由 j 原子所散射的波与原点散射的 X 射线波会产生光程差［图 13.12（b）］：

$$\Delta = OB - A_j = r_j\sin\beta - r_j\sin\alpha$$

用 $\boldsymbol{S}_0$、$\boldsymbol{S}$ 分别代表入射 X 射线和衍射线的单位矢量，即

$$\boldsymbol{r}_j \cdot \boldsymbol{S}_0 = |\boldsymbol{r}_j| \cdot |\boldsymbol{S}_0| \cos(90° - \alpha) = |\boldsymbol{r}_j| \sin\alpha$$

$$\boldsymbol{r}_j \cdot \boldsymbol{S} = |\boldsymbol{r}_j| \cdot |\boldsymbol{S}| \cos(90° - \beta) = |\boldsymbol{r}_j| \sin\beta$$

则

$$\Delta = \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{S}_0 \cdot \boldsymbol{r}_j = \boldsymbol{r}_j \cdot (\boldsymbol{S} - \boldsymbol{S}_0) \tag{13.2}$$

倒易空间的衍射方程为

$$\boldsymbol{S} - \boldsymbol{S}_0 = \lambda H \tag{13.3}$$

将式（13.3）代入式（13.2）得

$$\Delta = \boldsymbol{r}_j \cdot H\lambda \tag{13.4}$$

其周相差为

$$\begin{aligned}\alpha &= (2\pi\,\Delta)/\lambda = 2\pi \boldsymbol{r}_j \cdot H \\ &= 2\pi(x_j \boldsymbol{a} + y_j \boldsymbol{b} + z_j \boldsymbol{c})(h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*) \\ &= 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\end{aligned} \tag{13.5}$$

相角是指原子 j 所散射的波与原点所散射的波的相位差，它与原子的分数坐标（x_j，y_j，z_j）及衍射指数 hkl 有关。

j 原子的衍射能力为 $f_j e^{i\alpha_j}$（波函数的形式）。

晶胞中有 n 个原子，每个原子散射波的振幅（原子散射因子）分别为 f_1，f_2，…，f_j，…，f_n，与原点的相位差分别为 α_1，α_2，…，α_j，…，α_n。n 个原子的散射波互相叠加，在 hkl 方向形成合成波，其指数形式为

$$F_{hkl} = f_1 e^{i\alpha_1} + f_2 e^{i\alpha_2} + \cdots + f_j e^{i\alpha_j} + \cdots + f_n e^{i\alpha_n} = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{i\alpha_j} \tag{13.6}$$

式中，F_{hkl} 称为衍射 hkl 的结构因子，其模 $|F_{hkl}|$ 称为结构振幅。

结构因子与原子种类 f_j 及原子在晶胞中的位置 α_j 有关，物理意义为

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}}$$

$$|F_{hkl}| = \frac{\text{一个晶胞中全部原子所散射的 X 射线合成波的振幅}}{\text{一个电子所散射的 X 射线的振幅}}$$

$$\alpha_{hkl} = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

结构因子 F_{hkl} 是一个波矢量，也可以用复数形式表示。

3.2.5　影响晶体衍射强度的因子

1）理想小晶体的衍射

晶体是由无限多个晶胞构成的，一个小晶体对 X 射线散射时可设定：①晶体的各部分为同一点阵，它们的散射波都是具有确定周期关系的相干波。②晶胞间与晶体和观察点之间的距离相比要小得多，因此从晶体各处发出的散射线是平行的。③忽略晶体对入射 X 射线的吸收，从而入射线对晶体中每个晶胞的作用都

相同。

一个晶胞的散射强度为 $I_e|F_{hkl}|^2$，在上述条件下，整个晶体的衍射强度为

$$I_{hkl} = NI_e|F_{hkl}|^2$$

式中，N 为一个小晶体内的晶胞总数；I_e 为一个电子的衍射强度。

2）镶嵌晶体的衍射强度

实际晶体都具有镶嵌结构，由取向相差几秒乃至几分的镶嵌晶块组成，入射的 X 射线具有一定的发散度。

（1）若原始 X 射线是完全平行的，每一组面网只有晶体取向位置满足布拉格方程 $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$，并对应于 θ_{hkl} 时才能产生散射。但实际晶体与一束 X 射线相遇，晶体各面网的“反射”有一定区间，衍射宽度增加。随原始 X 射线发散角度的增大，衍射的斑点就越大。

（2）晶体中有镶嵌晶块时，各镶嵌小晶体的取向稍有不同，因此在某一衍射位置上能产生衍射的小晶块的数目随镶嵌晶体的取向分布而有不同。

所以，在实际晶体结构测定时，需建立衍射的积累能量及积分反射的概念来测量和计算衍射强度，对衍射强度进行极化因子（偏振因子）、积分因子（角速度因子）、温度因子、吸收因子、多重因子、消光影响的修正。

3.3　晶体几何参数计算

3.3.1　衍射点的指标化和面网间距

根据各晶系的下列公式，可以对衍射点指标化，求出有关的晶体几何参数 a、b、c，a、b、g 和晶面符号（hkl）。

立方晶系：
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\alpha^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

六方及三方晶系取六方晶胞：
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3\alpha^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$

六方及三方晶系取菱形晶胞：
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$$

四方晶系：
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\alpha^2} + (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$

斜方晶系：
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{\alpha^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

单斜晶系：
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{\alpha^2\sin^2\theta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2\sin^2\theta} - \frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}$$

三斜晶系：$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{1}{V^2}(S_{11}h^2+S_{22}k^2+S_{33}l^2+2S_{12}hk)+2S_{23}kl+2S_{13}hl$$

式中，

$$S_{11}=bc\sin\alpha$$
$$S_{12}=abc^2(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)$$
$$S_{22}=(ac\sin\beta)^2$$
$$S_{23}=a^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)$$
$$S_{33}=(ab\sin\gamma)^2$$
$$S_{13}=ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)$$

3.3.2　结点间距

空间格子中任一行列的结点间距（T）可按各晶系计算公式中的晶胞参数 a、b、c，α、β、γ 和行列符号［uvw］计算出来。

立方晶系：$$T_{uvw}^2=u^2+v^2+w^2$$

六方及三方晶系取六方晶胞：$$T_{uvw}^2=(u^2+v^2-uv)a^2+w^2c^2$$

六方及三方晶系取菱形晶胞：

$$T_{uvw}^2=a^2[u^2+v^2+w^2+2\cos\alpha(uv+vw+wu)]$$

四方晶系：$$T_{uvw}^2=(u^2+v^2)a^2+w^2c^2$$

斜方晶系：$$T_{uvw}^2=u^2a^2+v^2b^2+w^2c^2$$

单斜晶系：$$T_{uvw}^2=u^2a^2+v^2b^2+w^2c^2+2uwac\cos\beta$$

三斜晶系：$$T_{uvw}^2=u^2a^2+v^2b^2+w^2c^2+2vwbc\cos\alpha+2uwac\cos\beta+2uvab\cos\gamma$$

3.3.3　晶胞体积

晶胞体积（V）可由晶胞参数计算出来，各晶系公式如下：

立方晶系：$$V=a^3$$

立方及三方晶系取六方晶胞：$$V=a^2c\frac{\sqrt{3}}{2}$$

六方及三方晶系取菱形晶胞：$$V=a^3(1-\cos\alpha\sqrt{1+2\cos\alpha})$$

四方晶系：$$V=a^2c$$

斜方晶系：$$V=abc$$

单斜晶系：$$V=abc\sin\beta$$

三斜晶系：

$$V=abc\sqrt{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$$

3.4 系统消光及空间群的确定

在晶体的 X 射线衍射中，常有许多衍射点规律、系统地不出现，这种现象称为系统消光。系统消光是由晶体中的非整平移量引起的，与晶体中带心点阵类型(格子类型)、滑移面及螺旋轴相关。

3.4.1 格子类型的作用

以体心格子为例，晶胞中有一原子的坐标为 (x_j, y_j, z_j)，必有坐标为 $\left(\frac{1}{2}+x_j, \frac{1}{2}+y_j, \frac{1}{2}+z_j\right)$ 相同种类的原子。它们对结构因子的贡献为

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_j e^{i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} + f_j e^{i2\pi[hx_j+ky_j+lz_j+\frac{1}{2}(h+k+l)]} \\ &= f_j e^{i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)}[1 + e^{i\pi(h+k+l)}] \end{aligned}$$

根据欧拉公式，

$$e^{i\pi(h+k+l)} = \cos\pi(h+k+l) + i\sin\pi(h+k+l)$$

由于 $h+k+l$ 是整数，$i\sin\pi(h+k+l)=0$，因此

$$1 + e^{i\pi(h+k+l)} = 1 + \cos\pi(h+k+l) = 2\cos^2\frac{\pi}{2}(h+k+l)$$

$$F_{hkl} = 2\cos^2\frac{\pi}{2}(h+k+l)\sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)}$$

用 $G(hkl)$ 表示 $2\cos^2\frac{\pi}{2}(h+k+l)$，当 $h+k+l=2n$，$G(hkl)=2$ 时，$F_{hkl}=2\sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)}$；当 $h+k+l=2n+1$，$G(hkl)=0$ 时，$F_{hkl}=0$。

这就是体心格子的消光条件。其他带心的晶胞也可以推导，如表 13.1 所示。

表 13.1　格子类型的衍射条件

格子类型	衍射条件	格子类型所决定的平移量	$G(hkl)$
P	没有	没有	1
A	hkl：$k+l=2n$	$b/2+c/2$	2
B	hkl：$h+l=2n$	$a/2+c/2$	2
C	hkl：$h+k=2n$	$a/2+b/2$	2
I	hkl：$h+k+l=2n$	$a/2+b/2+c/2$	2

续表

格子类型	衍射条件	格子类型所决定的平移量	G (hkl)
F	hkl: $h+k=2n$	$a/2+b/2$	4
	hkl: $k+l=2n$	$b/2+c/2$	
	hkl: $h+l=2n$	$a/2+c/2$	
R_{hex}	hkl: $-h+k+l=3n$ (正)	$a/3+2b/3+2c/3$ $2a/3+b/3+c/3$	3
	或 hkl: $h-k+l=3n$ (负)	$a/3+2b/3+c/3$ $2a/3+b/3+2c/3$	3

3.4.2　螺旋轴的作用

在空间群 $P2_1$ 中，由 2_1（$//b$）轴联系的原子为（x_j, y_j, z_j）、($\bar{x}_j, \frac{1}{2}+y_j, \bar{z}_j$)，其结构因子

$$F_{hkl}=f_j e^{i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)}+f_j e^{i2\pi(h\bar{x}_j+ky_j+l\bar{z}_j+k/2)}$$
$$=f_j e^{i2\pi ky_j}[e^{i2\pi(hx_j+lz_j)}+e^{i\pi(h\bar{x}_j+ky_j+l\bar{z}_j+k/2)}]$$

若 h、l 都为零：

$$F_{0k0}=f_j e^{i2\pi ky_j}\{1+e^{i2\pi k/2}\}$$

$$F_{0k0}=(1+e^{i2\pi k/2})\sum_{j=1}^{N/2}f_j e^{i2\pi ky_j}$$

$$G(0k0)=1+\cos\pi k=2\cos^2\frac{\pi}{2}k$$

当 $k=2n$，$G(0k0)=2$ 时，$F_{0k0}=2\sum_{j=1}f_j e^{i2\pi ky_j}$；

当 $k=2n+1$，$G(0k0)=0$ 时，$F_{0k0}=0$。

这就是 $2_1//b$ 的消光条件。在 b 方向有 2 次螺旋轴时，在 $0k0$ 的衍射中，k 为奇数的衍射点都不出现。

各种螺旋轴的衍射条件列入表 13.2 中。

表 13.2　各种螺旋轴的衍射条件

螺旋轴	方　位	衍射条件	平移量
2_1	平行 a	$h00$: $h=2n$	$a/2$
2_1	平行 b	$0k0$: $k=2n$	$b/2$
2_1	平行 c	$00l$: $l=2n$	$c/2$

续表

螺旋轴	方位	衍射条件	平移量
3_1 或 3_2	平行 c	$000l$：$l=3n$	$c/3$，$2c/3$
4_1 或 4_3	平行 c	$00l$：$l=4n$	$c/4$
4_2	平行 c	$00l$：$l=2n$	$2c/4$（$c/2$）
6_1 或 6_5	平行 c	$000l$：$l=6n$	$c/6$，$5c/6$
6_2 或 6_4	平行 c	$000l$：$l=3n$	$2c/6$，$4c/6$（$c/3$，$2c/3$）
6_3	平行 c	$000l$：$l=2n$	$3c/6$（$c/2$）

3.4.3 滑移面的作用

以空间群 Pc 为例，见图 13.13，由 c 滑移面联系的一般等效点系原子的坐标为 (x_j, y_j, z_j)；$(x_j, \bar{y}_j, \frac{1}{2}+z_j)$，其结构因子：

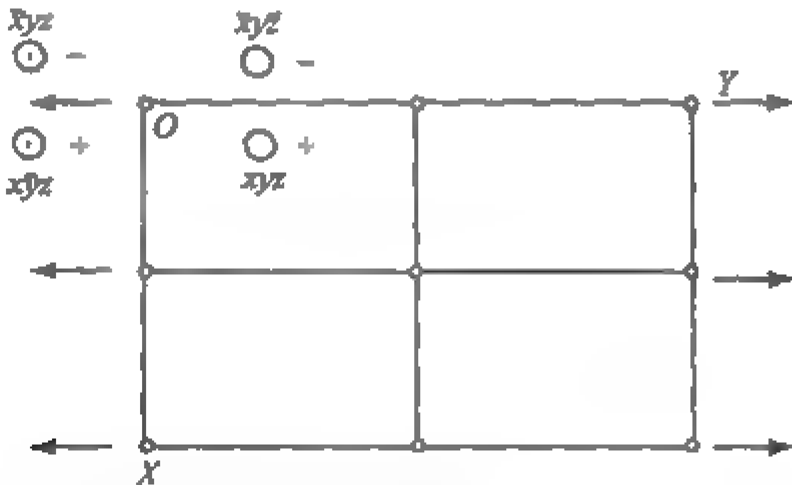


图 13.13 空间群 Pc 沿 c 轴投影

$$
\begin{aligned}
F_{hkl} &= f_j e^{i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} + f_j e^{i2\pi(hx_j+k\bar{y}_j+lz_j+l/2)} \\
&= f_j e^{i2\pi(hx_j+lz_j)}\left(e^{i2\pi ky_j} + e^{i2\pi(k\bar{y}_j+l/2)}\right)
\end{aligned}
$$

若 $k=0$，

$$
\begin{aligned}
F_{h0l} &= (1+e^{i\pi l})\sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j+lz_j)} \\
&= 2\cos^2\frac{\pi}{2}l\sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j+lz_j)}
\end{aligned}
$$

当 $l=2n$，$G(h0l)=2$ 时，

$$
F_{h0l} = \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j+lz_j)};
$$

当 $l=2n+1$，$G(h0l)=0$ 时，$F_{h0l}=0$。

这就是 c 滑移面的消光条件。在 $h0l$ 的衍射中，l 为奇数的衍射点都不出现。

表 13.3 中列出了各种滑移面的衍射条件。

表 13.3　各种滑移面的衍射条件

滑移面	方　向	衍 射 条 件	平 移 量
a	垂直 b	$h0l$：$h=2n$	$a/2$
a	垂直 c	$hk0$：$h=2n$	$a/2$
b	垂直 a	$0kl$：$k=2n$	$b/2$
b	垂直 c	$hk0$：$k=2n$	$b/2$
c	垂直 a	$0kl$：$l=2n$	$c/2$
c	垂直 b	$h0l$：$l=2n$	$c/2$
n	垂直 a	$0kl$：$k+l=2n$	$b/2+c/2$
n	垂直 b	$h0l$：$h+l=2n$	$a/2+c/2$
n	垂直 c	$hk0$：$h+k=2n$	$a/2+b/2$

3.4.4　空间群的确定

在结构因子的计算中由于有非原始格子、螺旋轴及滑移面，使一些相对应的衍射类型中某些 hkl 的结构因子等于零，称为系统消光。根据衍射数据系统消光规律可确定衍射群或空间群。

空间群的确定步骤如下：

(1) 根据晶体的外形、衍射强度及强度的分布来判断晶系和点群。

(2) 根据衍射数据系统消光规律确定晶体的衍射群，其顺序为：①根据 hkl 型衍射确定格子类型。②根据 $hk0$、$0kl$、$h0l$ 型衍射，hkl 型衍射（四方、立方）及 $h\overline{h}0l$ 型衍射（三方、六方），确定滑移面。③根据 $h00$、$0k0$、$00l$、$000l$ 型衍射，判断螺旋轴。

(3) 利用强度的统计规律、晶体的物理性质等确定其空间群。

应注意，根据系统消光规律不能区分旋转轴、晶面及对称中心，因而在 230 个空间群中只有 58 个可根据消光规律确定下来，而有些属于同一点群的几个空间群具有相同的系统消光。因此，利用系统消光规律只能将 230 个空间群划分成 120 个衍射群。

3.5　单晶 X 射线分析

3.5.1　单晶衍射数据的收集

单晶衍射数据的收集是为了求得衍射线的方向及强度，确定晶体的对称性、空间点阵的类型和晶胞参数，进而确定晶体中原子的排列。

布拉格方程

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$$

式中，d_{hkl}取决于定值晶胞参数，而 X 射线波长 λ 及衍射角度 θ_{hkl}可控制。为了使更多的面网满足衍射方程，可有两种方法：①改变入射线的波长 λ——劳厄法；② 改变衍射角度 θ_{hkl}——旋转法、回摆法、魏森堡法、旋进法及单晶衍射仪法。

根据记录衍射数据的方式分为两类：照相法和衍射仪法，下面作一简介。

1）劳厄法

劳厄法是采用未经滤波的多色 X 射线作用在不运动的样品上，X 射线通过单晶体后在一固定的平板或圆筒状的胶片上感光，通过所获得的 X 射线衍射图解释晶体的对称性，确定 Laue 点群及晶体的取向。

2）旋转法

旋转法是采用特征 X 射线作用在绕晶轴旋转样品上，X 射线通过单晶体后在一固定的圆筒状的胶片上感光，通过所获得的呈层线状的 X 射线衍射图测量特征间距及晶体的取向。

3）回摆法

回摆法是采用特征 X 射线作用在绕晶轴呈一定角度回摆的样品上，X 射线通过单晶体后在一固定的圆筒状的胶片上感光，通过所获得的呈层线状的 X 射线衍射图测量回摆轴轴间距。

4）魏森贝格法

魏森贝格法是采用特征 X 射线作用在绕晶轴在较小角度内作回摆运动的样品上，X 射线通过单晶体后在与晶体转动作同步移动的圆筒状的胶片上感光，将一层衍射点展成平面，研究对称规律并测定轴间距。

5）旋进法

旋进法是采用特征 X 射线作用在以入射 X 射线为轴作旋进运动的样品上，X 射线通过单晶体后在底片的法线与晶轴平行并一起作旋进运动的平板状胶片上感光，通过所获得的与倒易点阵相似、呈层状的衍射图的研究，解释晶体对称规律并获得晶体几何参数。

6）单晶衍射仪法

从简单的各种无机物、矿物、配合物、药物等小分子，到复杂的蛋白质、酶、激素、抗体、病毒等大分子，要获得这些物质的分子中所有原子之间的键长、键角、分子的构象和构型等信息，可以通过单晶 X 射线方法对它们的结构进行测定，获得晶胞中每个原子的三维空间位置，知道它们的键合方式以及在三维空间堆积形成晶体的精确数据和整体图像。

20 世纪 50 年代，一个化合物的结构测定往往需要几年时间的艰苦努力；80 年代，随着单晶四圆 X 射线衍射技术的进步、结构解析方式的进展和计算机能力

的提高，只需要 1 个月时间就可以测定一个结构了；到 20 世纪末，单晶衍射仪的检测器由原来的闪烁计数器发展为映象板（image plate）和电荷耦合检测器（charge coupling detector，CCD）这样快速的二维检测器，而计算机的运算能力又有了飞速的提高，完成一个小分子单晶结构的测通常只需要 8 ~ 10h。

3.5.2　四圆单晶衍射仪

四圆单晶衍射仪是由计算机控制的大型分析仪器，它的特点是，特征 X 射线作用于安装在测角仪上的单晶后产生衍射点，通过检测器记录衍射点的强度数据。通过计算机控制完成衍射的自动寻峰、测定晶胞参数、收集衍射强度数据，统计系统消光规律，确定空间群等过程，进而计算晶体结构。四圆单晶衍射仪主要包括光源系统、测角器系统、探测器系统和计算机系统四大部分，装置结构如图 13.14 所示。

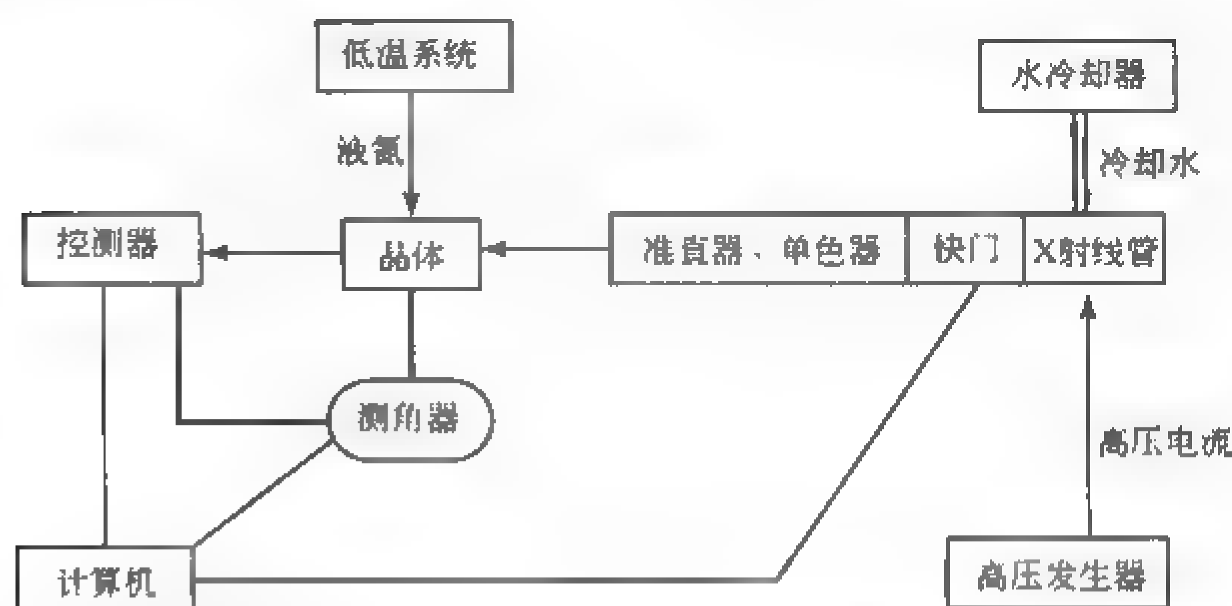


图 13.14　四圆单晶衍射仪基本构造示意图

四圆单晶衍射仪常用闪烁计数器作为探测器，入射光和探测器在一个平面内（称赤道平面），晶体位于入射光与探测器的轴线的交点，探测器在赤道平面内绕交点旋转，只有法线在赤道平面内的晶面族通过样品和探测器旋转到适当位置时，才发生衍射并被记录。同时使晶体做三维旋转，使那些有可能不在赤道平面内的晶面族旋转到赤道平面内，让它们发生衍射。根据所采用测角器的几何构造和原理，四圆单晶衍射仪分为欧拉（Eulerian）式和卡帕（Kappa）式两种。

欧拉几何单晶衍射仪的结构如图 13.15 所示，测角器安装在 ω 圆上，ω 圆处于水平位置，上方有一个垂直旋转轴。不论 ω 取何值，ω 圆总是与 χ 圆互相垂直，χ 圆的转轴在水平方向，载晶台直接安放在位于 χ 圆里面的 φ 圆上，θ 圆与 ω 圆共圆心，θ 圆上带有 X 射线探测器。

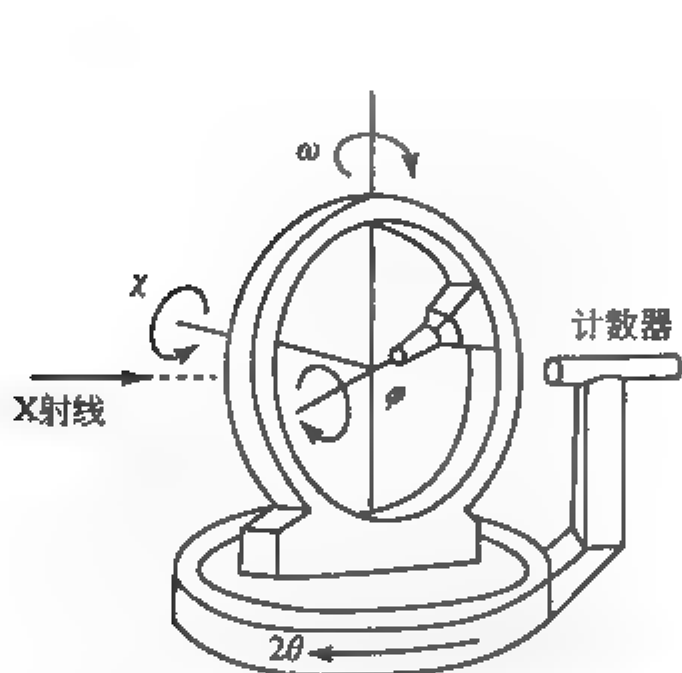


图13.15 欧拉几何单晶衍射仪结构示意图

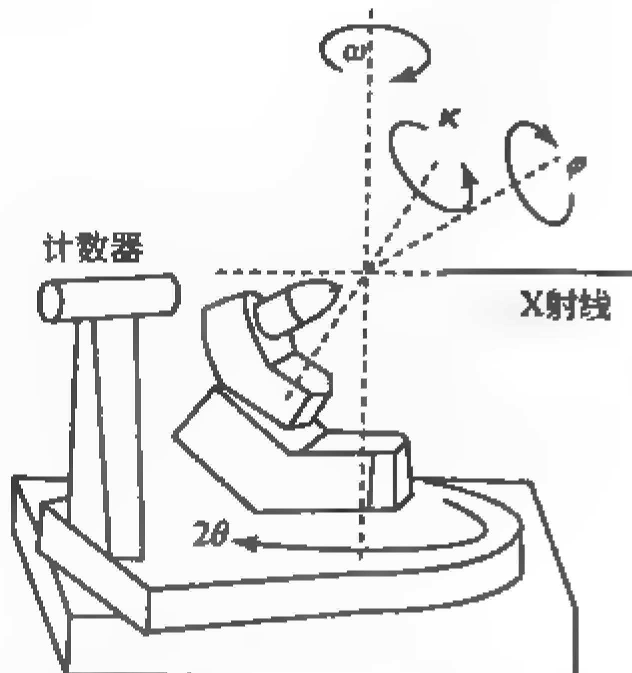
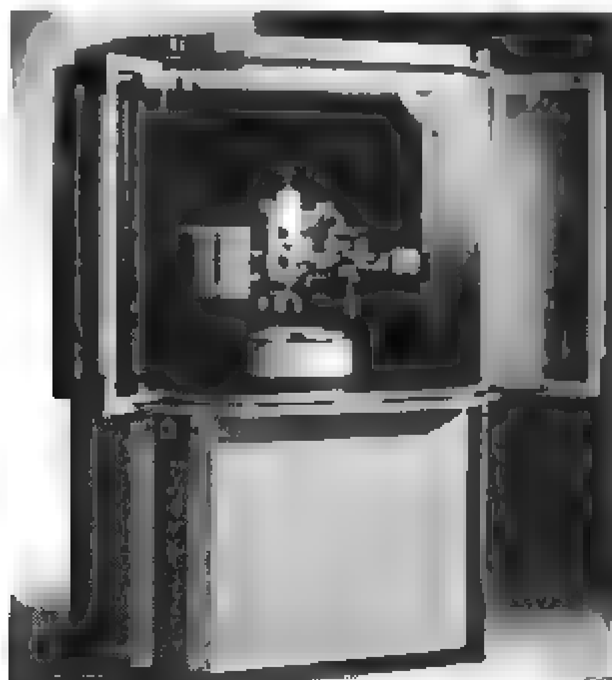


图13.16 卡帕几何单晶衍射仪结构示意图

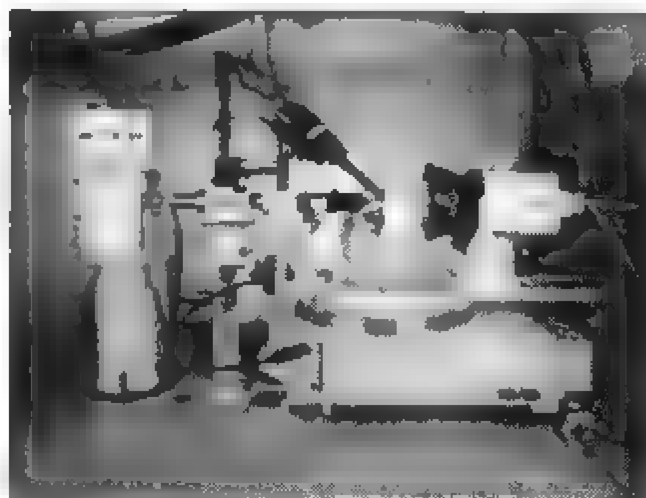
卡帕几何单晶衍射仪的结构如图13.16所示，θ圆与ω圆与欧拉几何单晶衍射仪上相应的圆具有相同的功能。χ圆被κ圆代替，κ圆的轴与水平方向倾斜50°，并连接一个安放载晶台的臂，φ轴与κ轴成50°。利用φ与κ的不同组合，晶体通过χ轴旋转可以达到欧拉几何单晶衍射仪的大部分位置。与欧拉几何测角器相比，卡帕几何测角器在ω圆上没有限制，在安装冷却晶体的低温装置时比较方便。

3.5.3 面探测器衍射仪

图13.17为面探测器衍射仪。记录衍射数据的方法类似于传统的照相法，每次测量一幅含有很多衍射点的图像，利用电子技术，直接将图像转化为数字信号，可以看做照相法的电子数字化。



(a)



(b)

图13.17 面探测器衍射仪

(a) 整机；(b) 探测仪

目前常用于小分子晶体衍射的 X 射线面探测器是电荷耦合检测器和成像板探测器（image plate detector，IPD）。

CCD 探测器的原理与数码相机类似，探测器含有薄膜磷光材料，它通过光学纤维直接与 CCD 芯片耦联。磷光材料被衍射 X 射线激活后，发出可见荧光，这些荧光经过电子器件快速转化为衍射强度相应的数字信号，由计算机直接处理，工作时，CCD 芯片需要冷却以降低背景噪声。由于 CCD 探测器的尺寸还没有大到一个位置一次测量晶体衍射所需角度范围内的所有数据，因此探测器要安装在一个三圆的机械测角器（相当于传统四圆衍射仪中 χ 圆被固定，θ、ω、φ 三个圆保留）上，驱动它对 X 射线形成各种取向，在一定的 φ 角中进行曝光，以获得相应的衍射图像。

IPD 探测器的成像板表面镀有一层掺杂 Eu^{2+} 离子的 BaClF 磷光材料，通过这种材料把与 X 射线量子相关的信息存储为短期发光的光中心，然后进人“读秒阶段”，成像板在激光束的扫描下，光中心被重新激发出可见光量子，通过光电子倍增器转化并记录为数据化的强度。

IPD 探测器得到的衍射图像与 CCD 探测器的衍射图相似，主要特点是探测器的面积大，具有高的空间分辨能力和灵敏度，但是读数的速度比 CCD 探测器慢。

面探测器测量晶体结构，先获得若干张衍射图像，经过计算机寻峰并指标化衍射图中的衍射点，从而决定晶胞参数和取向矩阵。面探测器衍射仪在决定晶胞参数和取向矩阵时采用的衍射点数目明显多于四圆衍射仪，同时它还可以在完成数据收集之后用全部衍射点来精修晶胞参数，所以面探法获得的晶胞参数等数据的标准偏差比较小，定错晶胞的机会也较小。面探测器的优点是，只要保存原始的测量数据，即使取向矩阵有差错，程序也可以重新计算，以获得正确的取向矩阵和晶胞参数，再重新对衍射数据进行指标化，获得一套正确的数据。

面探测器收集晶体衍射数据的原理与点探测器基本相同，但是由于测角器与探测器的几何构型不同，它们所采用的策略也有所不同。面探测器收集衍射数据需要考虑晶体与探测器之间的距离、每次曝光过程中晶体的旋转角度、扫描角度、晶体和准直器的大小、曝光时间、收集数据的范围以及扫描方式等因素的影响。与面探测器配套的控制软件的自动化程度一般都比较高，按照软件的缺省设置可以满足多数晶体衍射数据的收集，但是，遇到晶体不稳定、衍射强度很弱以及衍射数据的质量处于临界状态等特殊情况时，就必须设计出收集衍射数据的最优化条件。

3.5.4　晶体结构的测定方法

晶体结构测定的核心问题是求得原子在晶体结构中的排列，了解原子间的结合方式和规律。通过实验工作可以获得晶体的衍射强度数据 I_{hkl}，对衍射强度数据进行各种因子校正后，可求得结构振幅。要获得结构因子 F_{hkl}，还需要相角 α_{hkl} 的数据

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}}$$

根据结构振幅和相角数据，可计算电子密度分布函数

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{-\infty}^{\infty}\sum_{-\infty}^{\infty}\sum_{-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

式中，相角 α_{hkl} 的数据不能直接测得，它隐含在衍射强度数据之中。

相角的物理意义是，当晶体产生衍射时，晶胞中全部原子在［hkl］方向产生衍射的周期与处于原点的原子在该方向散射光的周相之差称为相角，或叫周相差。通常将衍射光的周期超前定为正值，落后定为负值。

计算相角时，首先需要知道原子的坐标，所以，解决相角问题就是结构测定的关键。因此，晶体结构的测定方法实质上也就是测定相角的方法。目前，结构分析中解决相角问题的方法有以下几种。

1）模型法（试差法）

根据晶体学数据、晶体性质和衍射强度的分布特点，结合晶体结构和晶体化学规律，提出可能和近似的模型（原子坐标）来解决相角计算问题。

2）向量空间法

根据原子间向量空间函数（帕特森函数）推引出结构中重原子的位置，再采用傅里叶法求出轻原子坐标。

3）直接法

由于计算机的应用和迅速发展，利用衍射强度 I_{hkl} 的统计规律求出相角越来越得到广泛的应用。直接法已成为晶体结构解析中最重要的方法。

3.6　衍射数据的处理

3.6.1　晶体结构解析的一般步骤

（1）选择大小在 0.5～1 mm 之间，最好三轴方向上长度近似，无杂质、无裂纹、无双晶、品质良好的单晶体，系统收集衍射数据。

（2）对衍射斑点图进行指标化，获得有关晶胞参数，根据全部衍射线的衍射指标，总结出系统消光规律，推断出晶体所属的空间群。

（3）将得到的衍射强度数据进行吸收校正、LP 校正等处理，得到结构振幅 $|F|$。

（4）用帕特森 Patterson 法推测相角，确定初结构。帕特森函数是结构振幅平方的反傅里叶变换，从帕特森图上可以得到晶体中所含重原子的位置坐标，从而可以计算出各个衍射的相角。对于较大的有机分子，其元素的相对原子质量相差不大，帕特森函数非常复杂，难以解析；但如果分子中有一些原子比其他原子重得多，与重原子相关的帕特森向量十分明显，所以帕特森法通常用于含有重原子的结构。

（5）直接法推测相角，确定初结构。直接法是运用数学方法，利用不同衍射点强度的关系，从大量的衍射强度信息中，直接找到各个衍射点的相角，达到解析晶体结构的目的。结构解析的具体原理涉及较多的数学推导过程，在此不作赘述，在具体的结构解析过程中，选用何种方法需要综合考虑。

（6）对确定的初结构的精修。由帕特森法或直接法推导出的结构是粗糙和不完整的，因而需要对确定的初结构进行完善和精修。常用的完善结构的方法是差值电子密度图法，常用精修结构的方法是最小二乘法。经过多次反复，最后可以得到精确的结构。

（7）需要计算各个原子的各向同性或各向异性温度因子以及位置占有率因子，最终结构的优劣用吻合因子 R 衡量：

$$R = \frac{\sum_{1}^{n}(|F_o|_k - |F_c|_k)^2}{\sum_{1}^{n}|F_o|_k^2}$$

$$R_\omega = \left[\frac{\sum_{1}^{n}\omega_k(|F_o|_k - |F_c|_k)^2}{\sum_{1}^{n}\omega_k|F_o|_k^2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

式中，ω 为权重因子；下标 o 和 c 分别表示实际测量值和理论计算值。

（8）晶体结构的表达。在获得精确的原子位置以后，通过对键长、键角等数据的计算，绘制出分子结构图和晶胞结构图，将结构完善地表达出来，并从其结构特点探讨某些可能的性质。

3.6.2　结构解析中可能遇到的问题

晶体结构解析过程涉及复杂的晶体学理论和计算方法，对于具体的晶体，结构解析的难度和采取的解析方法会有所不同，在实践中经常会遇到解不出结构的情况。下面简单介绍在晶体的结构解析过程中可能出现的一些问题。

1）错误确定晶胞

决定取向矩阵是单晶结构分析的重要步骤，正确的晶胞参数是由取向矩阵转化而来的。容易出现的错误是忽视弱的衍射点，如对于有超结构的晶体，在使用四圆衍射仪收集衍射数据时，没有拍摄有关晶轴的照片，或是使用面探衍射仪时没有仔细考察，忽视了超结构的存在。按不正确的晶胞参数和空间群收集数据，可能会指认一个过高的对称性来解析结构，最终得到的也是实际结构的平均结构。解决这种问题的办法是重新测定晶胞，收集新的衍射数据。

晶胞确定错误的情况还可能源于晶胞的误差，所以在确定晶体结构时要求得

晶胞的标准偏差。例如，由于衍射仪的偏差，单斜晶系晶体的 α 或 γ 偏离 90°零点几度，则计算机控制程序可能会把这个晶体的晶系确定为三斜，在这种情况下，在确定晶系之前，需要检查晶轴的对称性，以免多收集大量的等效衍射点。

2）错误指认空间群

在结构解析过程中，出现空间群错误指认主要有以下三种情况：①晶胞的错误确定引起空间群的错误指认；②在多种可能的空间群之间的挑选中，人为地降低了晶体的对称性；③对于系统消光规律的错误判断引起空间群的错误指认。

主要是由于缺乏仔细的检查，采用了低对称的空间群解析晶体结构，或是按照正确的空间群解不出结构，通过人为降低对称性方法解出结构。遇到这类问题，可以采用空间群重新解析结构，也可以在结构精修过程中检查并转化出对应于正确空间群的正确原子坐标，再进行结构精修。第三种情况的产生，是由于测量的误差，有时某些本应该属于某种系统消光的衍射点还有一定的强度，被程序错误地判断为不存在这种系统消光现象，从而指认了错误的空间群，导致结构无法解出。因此，当结构解析出现困难时，最好重新检查空间群是否错误，并检查衍射数据，避免被程序误导。

3.6.3　晶体结构分析流程

在了解X射线晶体学的数理基础和实验操作等知识之后，就可以进一步学习晶体结构解析（structure solution）与结构精化（structure refinement）的方法了。图13.18概括了晶体结构分析的有关步骤。左边的框列出各种步骤，右边的框则列出每个步骤可以获得的重要结果或主要数据。

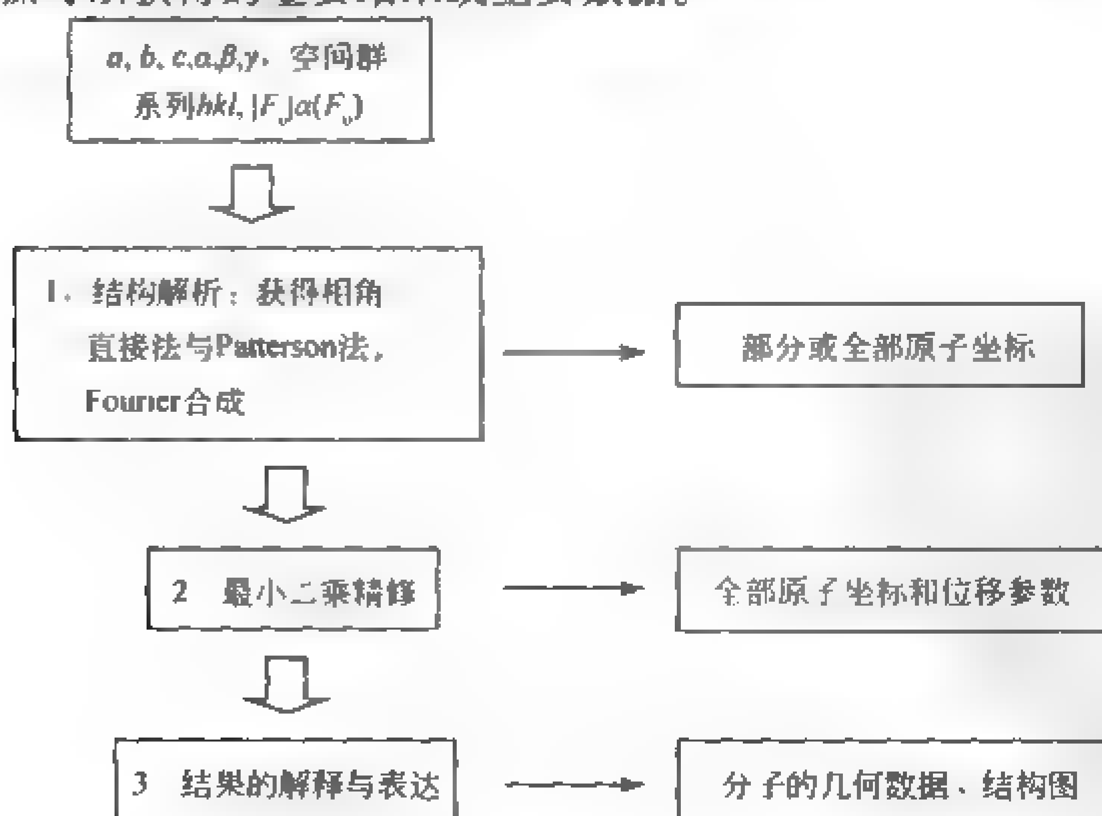


图13.18　晶体结构分析流程

第十四章　晶体的显微分析

1. 电子光学基础

电子显微镜的分辨率极好，克服了人眼和光学显微镜的局限性。人眼分辨的极限只有0.1 mm，光学显微镜分辨极限是0.1 μm，扫描电子显微镜的分辨率达到1 nm，透射电子显微镜的分辨率普遍达到0.3 nm，最好的透射电子显微镜的分辨率已经达到了0.05 nm。一般原子、离子半径大约在0.1 nm左右。在透射电子显微镜下可以直接观察到分子，甚至原子的世界。这个分辨能力比人眼提高了近200万倍，比最好的光学显微镜也高2000倍。

1.1　电子束流的特点

电子显微镜是利用电子束流作光源使物体成像的。电子束流实际上是一种阴极射线流，是一种带负电的粒子流，它具有波动性和粒子性。1924年，德布罗意（de Broglie）证明粒子在高速运动时会发射出一定波长的电磁辐射。这种波的波长（λ）与粒子运动速率（v）、粒子质量（m）之间存在以下关系：

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{14.1}$$

式中，h为普朗克（Planck）常量。

在电子显微镜中，电子在真空镜柱中运动的速率与加速电压密切相关，根据能量守恒定律：

$$eU = \frac{1}{2}mv^2 \tag{14.2}$$

式中，e为电荷绝对值；U为加速电压，kV；v为电子运动速率；m为电子的质量。从式（14.2）可以得到电子运动的速率为

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} \tag{14.3}$$

加速电压比较低时，电子运动速率比光速小得多，它的质量近似等于电子静止质量。

即$m = m_0$，将$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$代人$\lambda = \frac{h}{mv}$，整理得到

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0U}} \tag{14.4}$$

把 $h=6.62\times10^{-34}$ J·s、$e=1.60\times10^{-19}$ C、$m_0=9.11\times10^{-31}$ kg 代入式(14.4)，则可得到

$$\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{U}}$$

式中，λ 与 U 的单位分别为 Å 与 V。

加速电压比较高时，电子波长计算必须引入相对论校正，其表达式为

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0U\left(1+\frac{eU}{2m_0c^2}\right)}}$$

将 h、m_0 代入得

$$\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{U(1+0.9788\times10^{-6}U)}}$$

按上式计算出不同加速电压下的电子波长，列于表14.1。电子波长比可见光波长短得多，当加速电压为50～100 kV时，电子波长仅为0.005 36～0.003 70 nm，为可见光波长的十万分之一。利用电子作光源，可以大大提高显微镜的分辨能力和有效放大倍数。只要能制造出使电子波聚焦的透镜，就能获得高分辨率、高放大倍数的图像。

表14.1　电子波长（经相对论校正）

加速电压/kV	电子波长/nm	加速电压/kV	电子波长/nm
1	0.038 8	40	0.006 01
2	0.027 4	50	0.005 36
3	0.022 4	60	0.004 87
4	0.019 4	80	0.004 18
5	0.017 3	100	0.00 37
10	0.012 2	200	0.002 51
20	0.008 59	500	0.001 42
30	0.006 89	1000	0.000 687

1.2　电子在电磁场中的运动和电磁透镜

运动的电子束具有轴对称的磁场，其作用类似于光学透镜。运动的电子束在受到电场或磁场作用时会改变前进的轨迹和运动方向，并且不同的磁场对电子运

动轨迹的影响也不相同。电子束流在电磁场中发生弯曲（可折射性），类似于自然光线通过玻璃透镜时的情况。

电场和磁场能改变电子束运动的轨迹。当电场或磁场是轴对称的时候，它能使许多从同一点出发的电子经过各自不同的轨迹之后相交于另一点。电子具有能被聚焦的特点。这样的电场、磁场称为电子透镜，把这样的电场称为静电透镜，这样的磁场称为电磁透镜。因为电磁透镜像差小并且易操作，所以电子显微镜常选用电磁透镜。

当一个电子在磁场中运动时，如果它平行于磁场的磁力线方向，就不受外力影响；如果它垂直于磁力线，就会受到外力的作用。外力使电子在垂直于磁力线方向的平面上作匀速圆周运动，如图 14.1 所示。如果磁场强度是常量，电子运动轨迹就在垂直于磁力线的平面上描绘出一个圆。这个圆的半径（r）由向心力和电磁场决定，可由下面方程式表达：$r = mv/eB$。式中，v 为电子速率；e 为电子电荷；B 为磁感应强度。

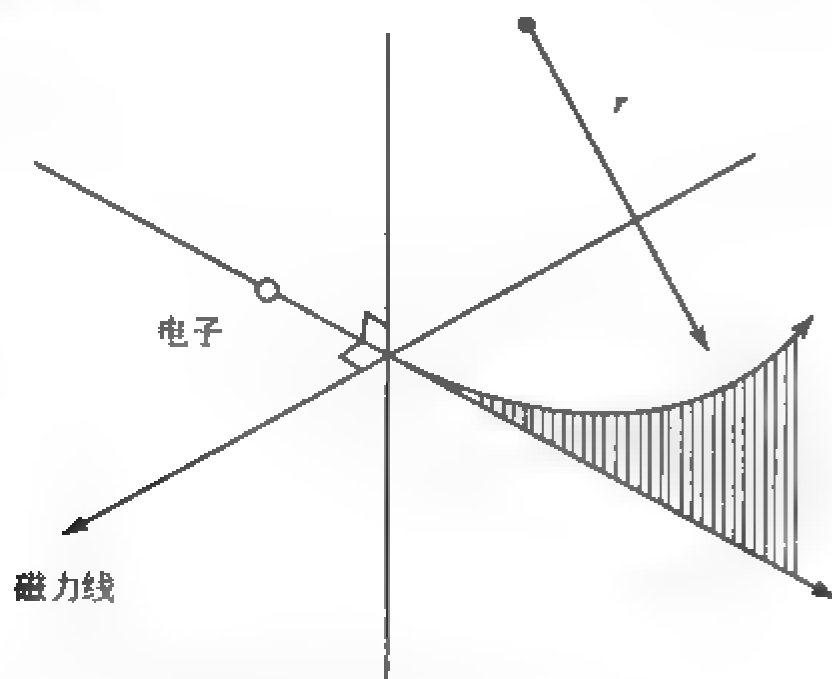


图 14.1　电子垂直于磁力线方向的平面上作匀速圆周运动

设一些电子以不同的速率和方向从垂直于均匀磁场平面上的 P 点同时发射。由于这些电子速率不同，圆形轨迹的半径也不同，但这些电子的角速度是相同的，所以不同方向发射的电子经一定的时间，将同时回到 P 点，如图 14.2 所示。

电子以一定的角度朝着均匀磁场发射时，将描绘出由沿磁场强度方向的直线运动和垂直于磁场强度方向的圆周运动合成的一个螺旋形的轨迹。如图 14.3 所示，一个电子以速率 v，从 P 点朝着均匀磁场 H 成角度 α 发射，电子将描绘出一螺旋轨道“a”，它由速率分量 v_z（平行于磁场强度方向）和旋转速率分量 v_r（垂直于磁场强度方向）所决定，并且将在 P' 点与磁场相交。如果两个电子同时从源点 P 发射，将分别画出各自的轨道“a”和“b”，并在 P' 点再相遇。

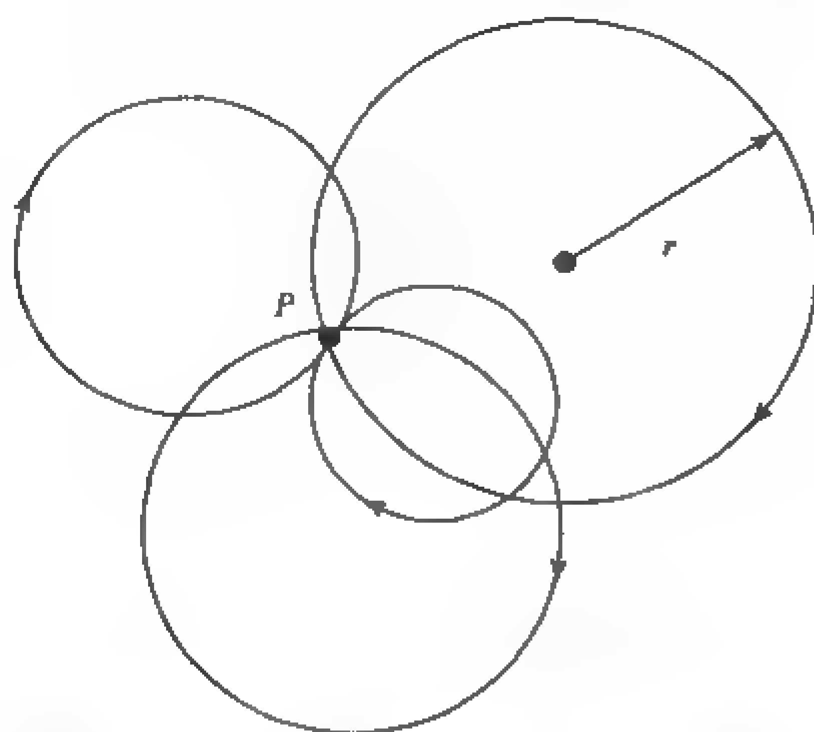


图 14.2 不同速率和方向的电子
从垂直于均匀磁场平面上的 P 点同时发射的圆形运动轨迹

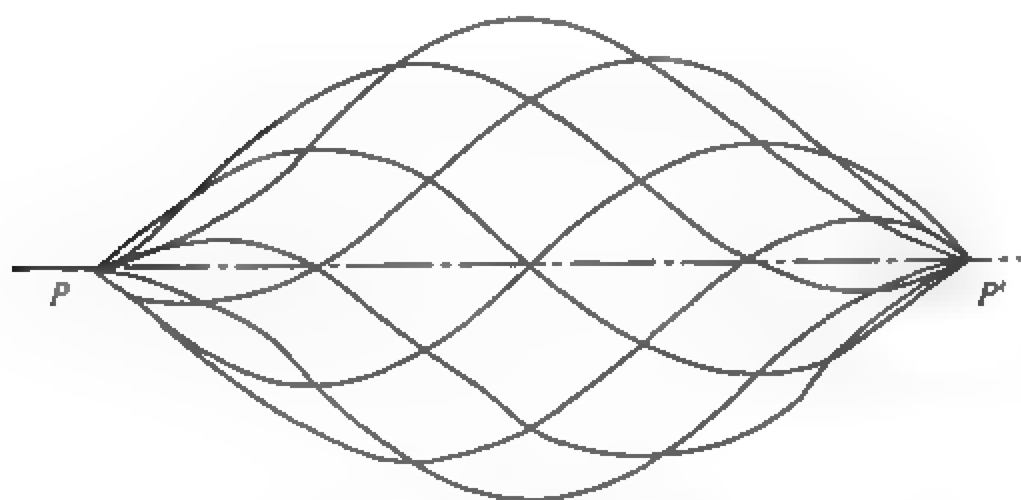


图 14.3 电子斜射到均匀磁场时描绘的轨迹

所有从一点发射出来的电子，经过轴对称的磁场，在它们各自描绘出不同螺旋轨迹后，将在另一点会合，与光学凸透镜原理相似，如图 14.4 所示。

但是，这种相似性是有差异的：在无像差光学凸透镜中，所有平行于透镜光轴的光线会聚于后聚焦面上的一点，而电子在均匀磁场中就不显示这样的会聚。

在电子光学系统中使用的是一种旋转对称非均匀的磁场，这种磁极装置叫做磁透镜。如果一束电子沿着透镜主轴方向射入透镜，其中精确地沿轴线运动的电子不受磁场作用，不改变运动方向，而其他与主轴平行的入射电子则作圆锥螺旋运动。一束平行于主轴的入射电子通过电磁透镜后，将被聚焦在轴线上一点，即焦点。这与光学玻璃凸透镜对平行轴线入射的光线的聚焦作用十分相似。这表明，电磁透镜与光学凸透镜有相似的光学性质，如图 14.5 所示。

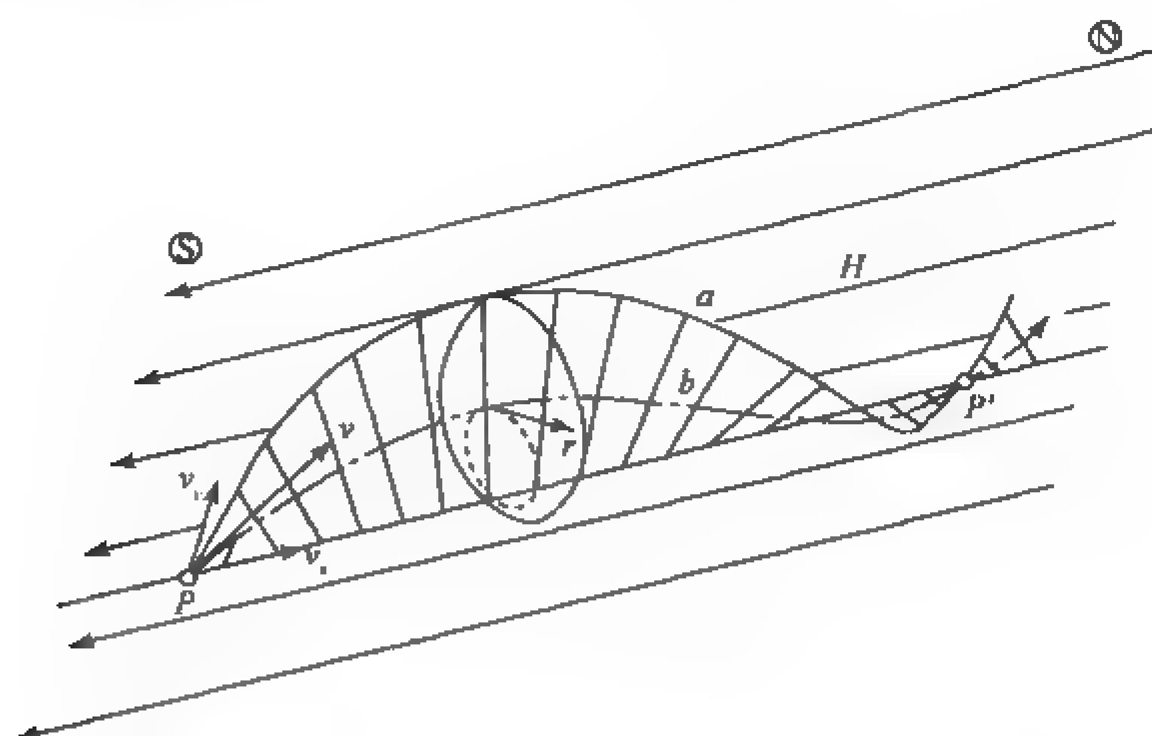


图 14.4　电子在轴对称磁场作用下的运动轨迹

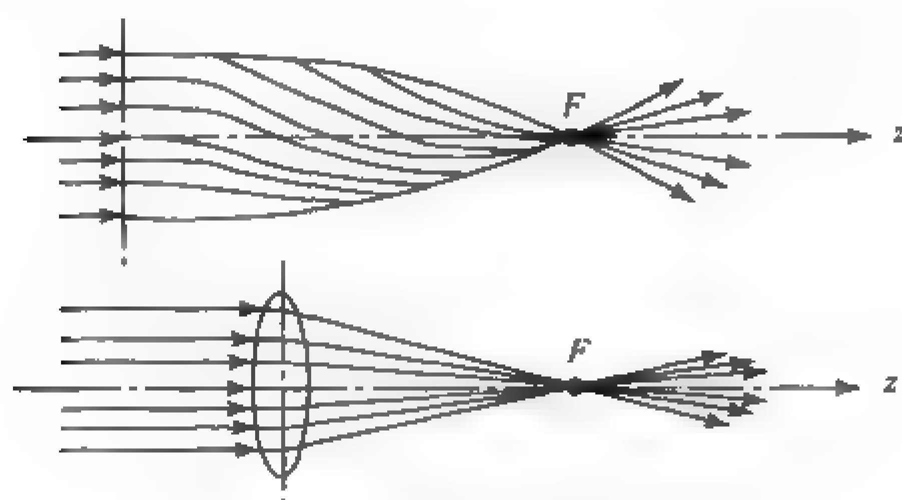


图 14.5　电磁透镜与光学透镜工作原理对比

电磁透镜的物距 L_1、像距 L_2 和焦距 f 之间的关系也可用薄透镜成像原理公式表达：

$$\frac{1}{L_1}+\frac{1}{L_2}=\frac{1}{f}$$

电磁透镜的像放大倍数（M）也可以用下式表明：

$$M=\frac{L_2}{L_1}$$

磁场型电子透镜分为几种：一种是无芯的多层线圈型的螺旋管；一种用软铁包住线圈减少漏磁，将磁场集中在铁芯的内孔隙里；还有一种用软铁包住线圈，使磁场集中在被插入的极靴小孔隙中，分别如图 14.6（a）、（b）、（c）所示。图 14.6（c）是一种强磁透镜。由于透镜焦距与所采用的磁场相关，磁场越强，焦

距越短，放大倍数也就越大。电子显微镜的成像物镜大多采用短焦距的强磁透镜。

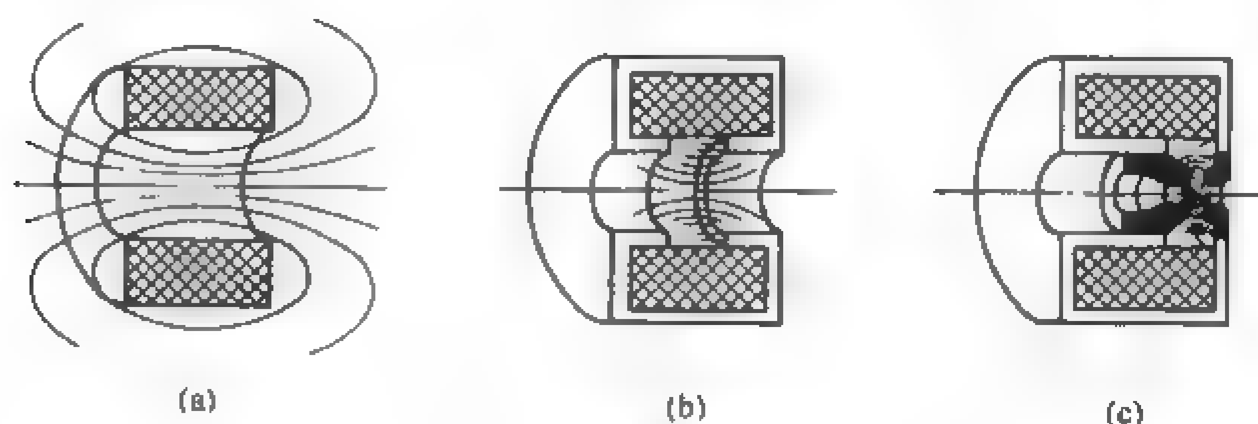


图 14.6 磁场型电子透镜

1.3 电磁透镜的像差、分辨本领、景深和焦长

1.3.1 电磁透镜的像差

电磁透镜存在各种像差：一类是透镜磁场几何上的缺陷产生的几何像差，包括球面像差（球差）、像散和像畸变；一类是电子波长或能量非单一性引起的色差；还有一类是由衍射效应引起的衍射像差。

1）球面像差（球差）

球面像差是在电磁透镜的磁场中，近轴区域磁场对电子束的折射能力与远轴区域磁场对电子束的折射能力不同而产生的。一个理想的物点所散射的电子经过具有球差的电磁透镜后，不能会聚于同一个像点，而被分别会聚在一定的轴向距离上。在轴向距离范围内，存在着一个最小的焦斑。必须尽可能减小球差引起的最小散焦斑的尺寸，以利于提高透镜的分辨本领。

球面像差除了影响透镜分辨本领外，还会引起图像畸变，包括正球差、负球差、旋转畸变等，如图 14.7 所示。

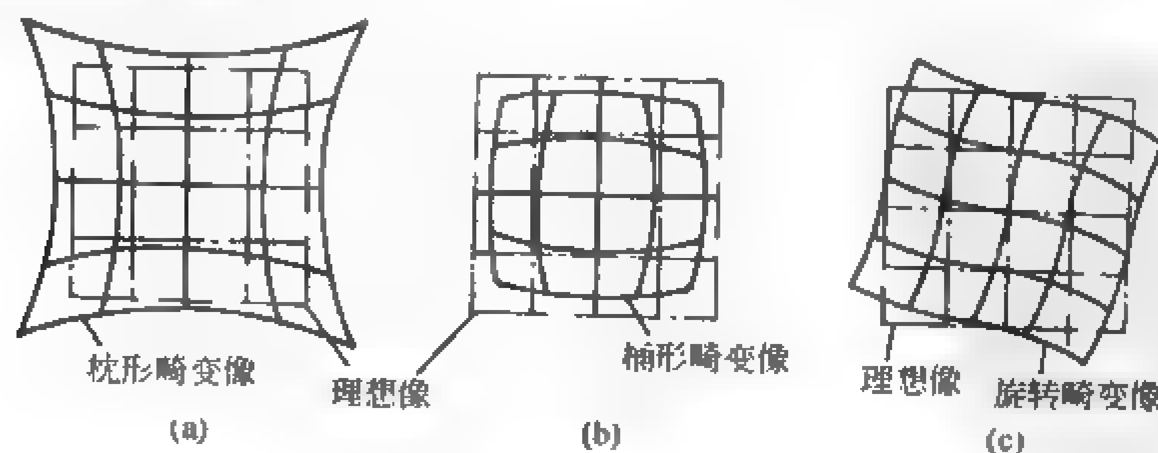


图 14.7 球面像差引起的像畸变

球差最小散焦斑半径（r_s）可表示为

$$r_s = \frac{1}{4}C_s\alpha^3 \tag{14.5}$$

式中，C_s 为电磁透镜球差系数；α 为电磁透镜半径角。球差最小散焦斑半径与球差系数成正比，与 α^3 成正比。

增加极靴孔隙中的磁场强度，就会降低球面像差系数。在电子束的路径上放置一个适当大小的光栏，就能减小电子束发射角，因而就减小了球面像差。但光栏孔太小就会使衍射像差变得明显，需要适当选择光栏。图 14.8 表示了球面像差产生的基本原理。

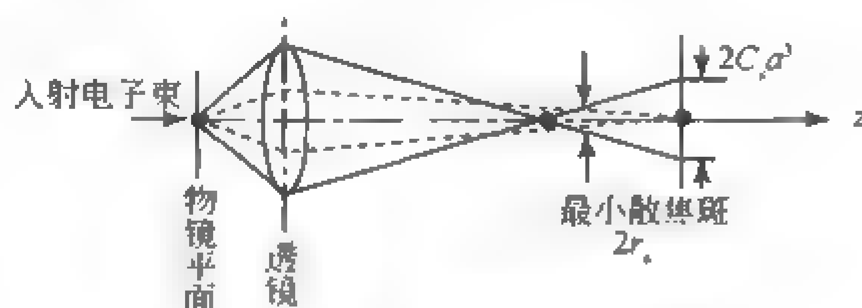


图 14.8　电磁透镜的球差

2）色差

色差是由成像电子波长（或能量）变化引起电磁透镜焦距变化而产生的一种像差。由一个物点散射的、具有不同波长（或能量）的电子进入透镜磁场后，如果不能聚焦到一个像点上，而分别交在一定的轴向距离范围内，则在轴向距离范围内存在着一个最小散焦斑，即色差散焦斑，如图 14.9 所示。



图 14.9　电磁透镜的色差散焦斑

其半径

$$r_c = C_c \cdot \alpha\left|\frac{\Delta E}{E}\right| \tag{14.6}$$

式中，C_c 为电子透镜色差系数，随激磁电流增大（使聚光镜刻度减小）而减小；α 为电磁透镜孔半径角；$\Delta E/E$ 为电子束能量变化率。

减少色差的办法是改善加速电压的稳定性；增加极靴中的磁场强度，降低色差系数 C_c；样品不要太厚，减少电子能量损失的差异。

3）像散

像散是电磁透镜磁场非旋转对称引起的像差，是由下列几种原因引起的：极靴材料不均匀；机械加工精度差；电子束路径污染。一般采用消像散器来消除像散，像散严重时，则需要清洗电镜，甚至更换极靴。像散散焦斑半径可以表示为

$$r_A = \frac{\Delta f_A \alpha}{2}$$

式中，Δf_A 为由透镜磁场非旋转对称性产生的焦差；α 为透镜的半孔径角。见图 14.10。

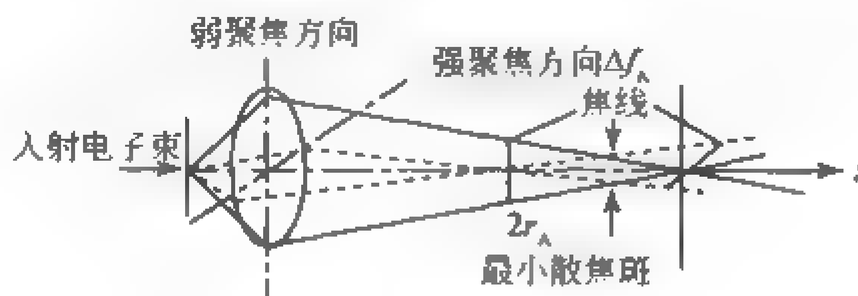


图 14.10　电磁透镜的像差

4）衍射像差

衍射像差是一种波动光学像差，增大电磁透镜的半孔径角就可以减小这种像差，但却会引起球差增大，只有兼顾两个方面选择最佳孔径角。

1.3.2　电磁透镜的分辨本领

电磁透镜分辨本领取决于透镜的像差和衍射效应所产生的散焦斑尺寸的大小。光学显微镜在最佳情况下，分辨本领可以达到照明光波波长的 1/2。

电子束波长比可见光波长小 5 个数量级，如果电磁透镜像差（特别是球差）能得到较好的矫正，那么它的分辨本领理应达到照明波的半波长 0.002 nm 极限值。

由于至今还没有找到一种矫正球差的有效办法，故应采用尽可能小的孔径角成像。随透镜孔径角的减小，虽然球差散焦斑半径显著地减小了，但衍射效应引起的埃利斑却增大了，制造具有大孔径角、低球差、高分辨率的电磁透镜有一定难度。

采用小孔径角的电磁透镜成像，只能达到 0.14 nm 左右的晶格分辨率，比极限值 0.002 nm 还差 100 倍左右。

1.3.3　电磁透镜的景深和焦长

由于电子显微镜采用小孔径角成像，所以电磁透镜具有一些重要的特点，即景深很大、焦长很长。

1）景深

样品都具有一定的厚度，当电磁透镜焦距、像距一定时，只有样品表面与透镜的理想物平面相重合时，透镜像平面上才获得理想图像。而偏离理想平面的物点都在一定程度上失焦，它们在像平面上将产生一个具有一定尺寸的失焦圆斑。如果失焦圆斑尺寸小于由像差和衍射效应造成的散焦斑，那么对透镜像的分辨本领并不产生什么影响，如图 14.11 所示。因此，透镜的景深（D_f）可以定义为透镜的物平面允许的轴向偏差值，它与电磁透镜分辨本领 $\Delta\gamma_0$、孔径半角 α 之间的关系为

$$D_f = \frac{2\Delta\gamma_0}{\mathrm{tg}\alpha} \approx \frac{2\Delta\gamma_0}{\alpha} \qquad (\alpha = 10^{-1} \sim 10^{-13}) \tag{14.7}$$

由式（14.7）可以看出，电磁透镜孔径半角越小，景深越大。电磁透镜弧度 $D_f =$（200 ~ 2000）$\Delta\gamma_0$。若 $\Delta\gamma_0 = 1$ nm，$D_f =$（200 ~ 2000 nm）。这样可以得到清晰样品图像。

2）焦长

当透镜焦距和物距一定时，像平面在一定的轴向距离内移动也会引起失焦。如果失焦斑尺寸小于透镜像差和衍射引起的散焦斑大小，那么这种轴向移动对分辨率不会产生影响。

这种像平面允许的轴向偏差定义为透镜的焦长（DL）。从图 14.12 可以看到，DL 与分辨本领 γ_0 及像点所张的孔径半角 β 之间关系为

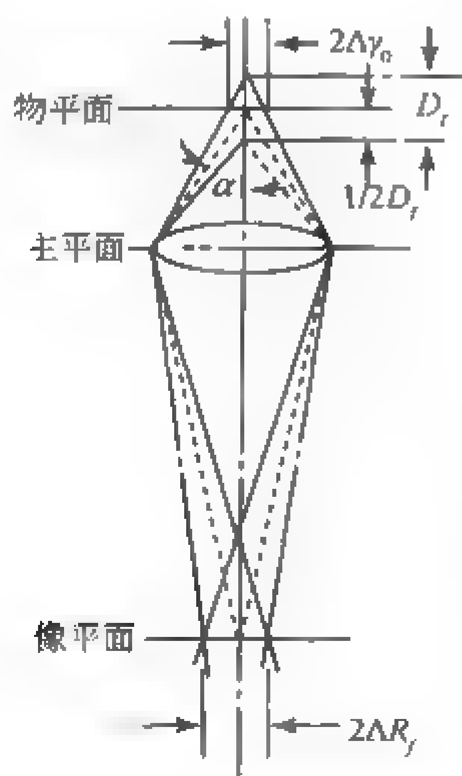


图 14.11 电磁透镜的景深

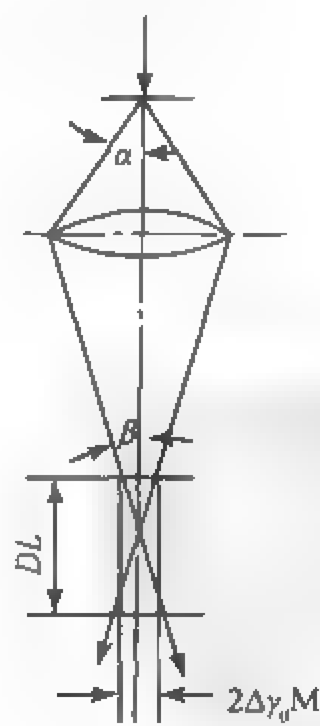


图 14.12 电磁透镜的焦长

$$DL = \frac{2\Delta\gamma_0 M}{\mathrm{tg}\beta} \approx \frac{2\Delta\gamma_0 M}{\beta}$$

因 $\beta = \frac{\alpha}{M}$，所以

$$DL = \frac{2\Delta\gamma_0}{\alpha} \cdot M^2 \qquad (M \text{ 为透镜放大倍数})$$

当电磁透镜放大倍数和分辨本领一定时，焦长随孔径半角 α 减小而增大。若 $\Delta\gamma_0 = 1$ nm，$\alpha = 10^{-2}$（弧度），$M = 200$ 倍时，$D_f = 8 \times 10^6$ nm = 8 mm。

多极电磁透镜组成的电子显微镜的放大倍数等于各级透镜放大倍数之积，因此最终图像的焦长更长了，约为 10 ~ 20 cm，这样就可以容易地拍摄到清晰的电子图像。

2. 电子束和物质之间的相互作用

高速运动的电子束轰击样品，就会产生许多物理信息，主要有背散射电子、二次电子、吸收电子、透射电子、特征 X 射线、连续 X 射线、荧光 X 射线、俄歇电子、阴极荧光、衍射电子、电动势场等，如图 14.13 所示。

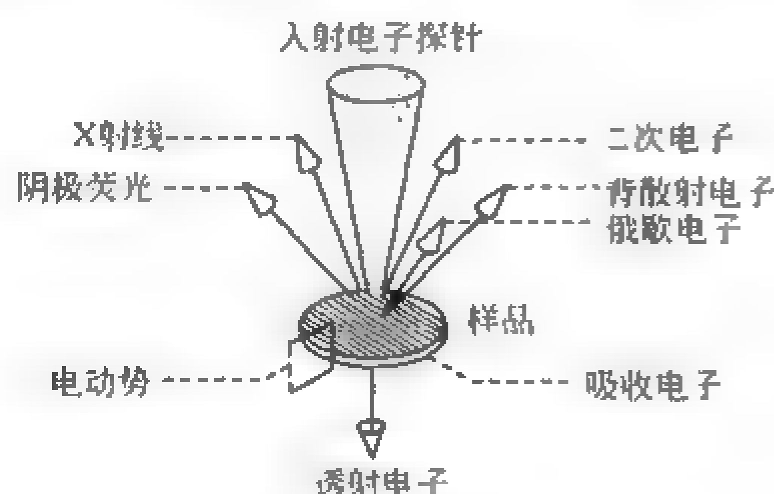


图 14.13　从样品中得到的物理信息

高速运动的入射电子受样品物质中原子核的散射，一般只改变运动方向，并不损失能量或者能量损失甚微，这种散射叫做弹性散射。如果入射电子受样品物质作用不仅改变了电子运动的方向，而且电子有不同程度的能量损失，这种散射叫做非弹性散射。

2.1　几种物理信息

高速运动的电子与原子核和核外电子发生弹性和非弹性散射过程，同时激发固体样品产生不同性质的物理信息，了解这些物理信息的特点，才能设法检测和

利用它们。

2.1.1 几种电子物理信息

电子物理信息主要有背散射电子、二次电子、吸收电子、透射电子等。

1）背散射电子

背散射电子是被固体样品原子反射回来的一部分入射电子，其中包括弹性背散射电子和非弹性背散射电子。入射电子只受到原子核单次或很少几次大角度弹性背散射后被反射回来，能量没有或几乎没有发生变化，这种电子叫做弹性背散射电子。还有一些电子与核外电子，特别是价电子作用，除电子运动方向改变外，入射电子能量也不同程度地损失，这种电子叫做非弹性背散射电子。

背散射电子除了与样品形貌有关外，还与样品成分有密切关系，平均原子序数高的物相的背散射能力强。样品中不同物相对入射电子的背散射能力与不同物相各自的平均原子序数大小有关，平均原子序数大的物相背散射能力大，背散射系数高。

2）二次电子

当以价电子为主的原子核外电子从入射电子那里获得了大于相应的临界电离激发结合能的能量后，可离开原子变成自由电子，其中一些从样品表面逸出，变为真空中的自由电子，即二次电子。由于价电子结合能很小，高能量的入射电子被样品吸收时可使样品产生许多自由电子，其中价电子电离约占电离总数的90%。所以，检测到的二次电子，绝大部分来自价电子的电离。

二次电子能量比较低，一般小于 50 eV，大部分在 2～3 eV 之间。二次电子的产生与样品高低凹凸有密切的关系，所以可以用来观察样品形貌特点。二次电子是扫描电镜探测的主要信息。

3）吸收电子

随着入射电子与样品中原子核或核外电子发生非弹性散射次数的增多，电子的能量和活动能力不断降低，以致最后被样品吸收。吸收电子像是背散射电子像、二次电子像的负像。常常利用电流表探测这种信号，可以监视电子探针的电流稳定度。

4）透射电子

如果样品厚度比入射电子的有效穿透深度小得多，那么将会有相当数量的入射电子能穿透样品，这些电子称为透射电子。电子的穿透能力与加速电压有关，加速电压高，入射电子能量也高，穿透能力就强。透射电子是透射电子显微镜主要接收检测的信息。透射电子应用于高倍形貌像观察，高分辨的原子、分子和点阵格子像的观察分析以及电子衍射晶体结构分析。

5）背散射电子、二次电子、吸收电子和透射电子的相互关系

如果样品接地保持中性，那么入射电子激发固体样品产生的四种电子信号强度与入射电子强度之间必然满足以下关系：

$$i_b + i_s + i_a + i_t = i \tag{14.8}$$

式中，i_b 为背散射电子信号强度；i_s 为二次电子信号强度；i_a 为吸收电子（或样品电流）信号强度；i_t 为透射电子信号强度。式（14.8）可以改写为

$$\frac{i_b}{i_p} + \frac{i_s}{i_p} + \frac{i_a}{i_p} + \frac{i_t}{i_p} = 1$$

式中，$\frac{i_b}{i_p} = \eta$，即背散射系数；$\frac{i_s}{i_p} = \delta$，即二次电子产额（或称电子发射系数）；$\frac{i_a}{i_p} = \alpha$，即吸收系数；$\frac{i_t}{i_p} = \tau$，即透射系数。所以，

$$\eta + \delta + \alpha + \tau = 1$$

当样品足够厚时，透射系数 τ 为0，因此，

$$\eta + \delta + \alpha = 1$$

所以说，背散射系数、电子发射系数和吸收系数三者之间存在互补关系。

2.1.2　几种X射线信息

高速运动的电子束流轰击样品时，还会产生一些重要的X射线信号。

1）特征X射线

电子探针分析中，主要利用K系的 K_α、M系的 M_α 等，如图14.14所示。

电子束流轰击固体样品时，除了引起大量的价电子电离外，还会引起一定数量的内层电子激发或电离，使原子处于一种能量较高的激发状态。这是一种不稳定的状态，较外层的电子会迅速地填补内层电子空位，使原子的能量降低而重新恢复到稳定的状态。这种能级跃迁过程直接释放一种具有特征能量和特征波长的电磁波，即特征X射线。

在高能量的电子作用下，原子的一个K层电子电离，原子体系就处于K激发态，此时较外层的电子都可能落到那个空位上，并释放特征X射线。若L层的电子落到K层空位上，释放的特征X射线称做 K_β。K_β 线比 K_α 线能量高一些，波长短一些。

当L层的电子被高能量的入射电子激发后，则会产生L系特征X射线，如 L_α、L_β 等。

2）连续X射线

连续X射线或称为白色X射线是由电子枪发射的高速电子束轰击样品时突然改变速率而产生的。电子束轰击样品，其中有些电子在一次碰撞中即被制止，

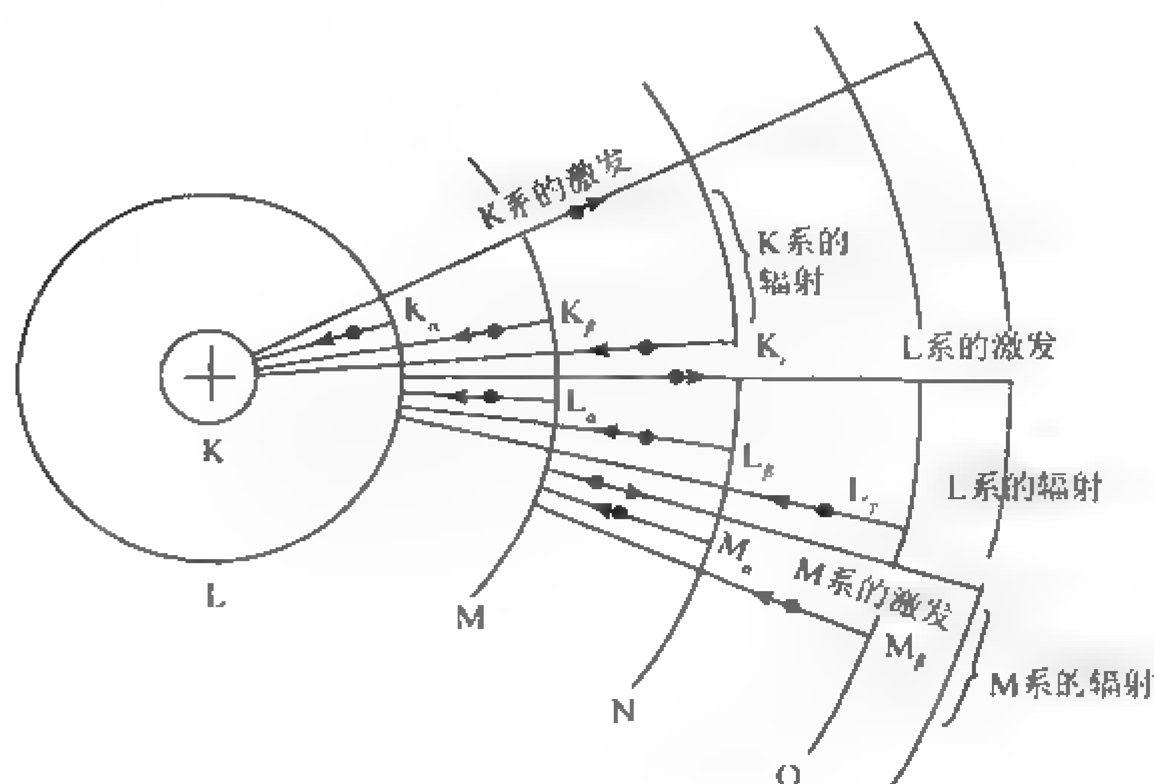


图 14.14　特征 X 射线的产生

从而立刻释放出其所有的能量。而大多数电子则会和样品的原子碰撞多次，逐次丧失部分动能，直到完全耗尽为止。所以，当大量具有高速运动的电子束撞击到样品上时产生电磁脉冲，可以设想为是具有一系列连续波长的电磁波的总和。将这种电磁脉冲分解为 X 射线波长，这些波长就具有连续分布的形式。连续 X 射线有时也称为韧致辐射。另外，能量高的背散射电子也会碰撞样品室内壁产生一些连续 X 射线。

连续 X 射线与特征 X 射线产生的原理是不同的，在电子探针定量分析中，连续 X 射线造成的背景是应该扣除的。

3）荧光 X 射线

如果以 X 射线作为激发源来照射样品，样品会发射次级 X 射线，这种射线叫做荧光 X 射线。荧光 X 射线的产生机理与特征 X 射线相同，只是前者采用了 X 射线作为激发源，而后者采用了高能量的电子为激发源，从本质上看都是特征 X 射线，如图 14.15 所示。

高能量的电子束轰击样品会产生特征 X 射线和连续 X 射线。在特征 X 射线从样品中发射出来的过程中，有一部分特征 X 射线会激发另一些元素的内层电子而产生次级特征 X 射线。这种由特征 X 射线激发出来的二次特征 X 射线，叫做特征荧光 X 射线。从样品中发射出来的连续 X 射线也会激发一些次级 X 射线，叫做连续荧光 X 射线。电子探针定量分析的过程中，必须考虑荧光 X 射线效应的影响，进行荧光 X 射线校正。

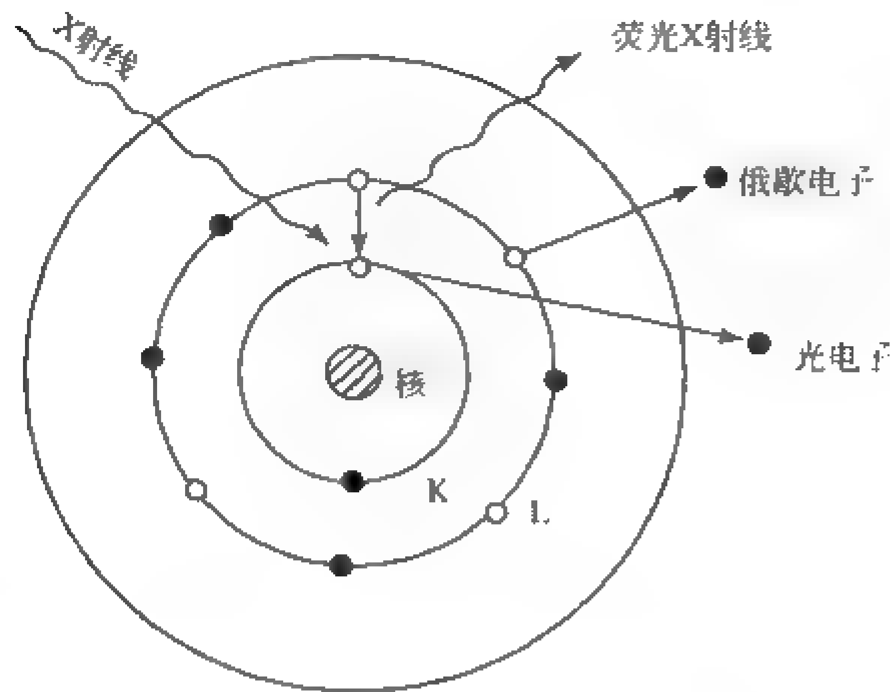


图 14.15　荧光 X 射线的产生

2.1.3　俄歇电子

俄歇电子产生的机理是一种复杂的物理过程。当原子的内层电子在高能量的入射电子作用下电离后，处于激发态的原子恢复到稳定态，可以经由两种相竞争的过程：①较高能级上的电子充填内层空穴，多余的能量以特征 X 射线辐射释放；②内层空穴被外层释放的电子充填，多余的能量以无辐射过程传给第二个电子，并使之发射出来，这种电子称为俄歇电子，这一过程即俄歇跃迁。

图 14.16 表示高能量的电子使原子 K 层电离激发后的俄歇跃迁过程。如果激发源不是高能量的电子而是 X 射线时，也会产生俄歇电子，这一过程也是俄歇跃迁。

由于俄歇跃迁通常有三个能级参与，至少涉及两个能级，所以第一周期的元素氢和氦不能产生俄歇电子。

符号为 KL_1L_2 的俄歇电子，表示最初 K 能级被电离，L_1 能级上的一个电子填入 K 能级空穴，多余的能量传给 L_2 能级上的一个电子，并使其发射出来。

俄歇电子谱仪是研究样品表面成分特点以及进行表面形貌观察的重要新型仪器。

2.1.4　阴极荧光

一些不导电的样品在高能电子作用下发射的可见光信号，叫做阴极荧光。它是由这些物质的价电子在受激态和基态之间进行能级跃迁，直接释放的波长比较长、能量比较低的波，其能量在几个至几十个电子伏，波长在可见光波长范围

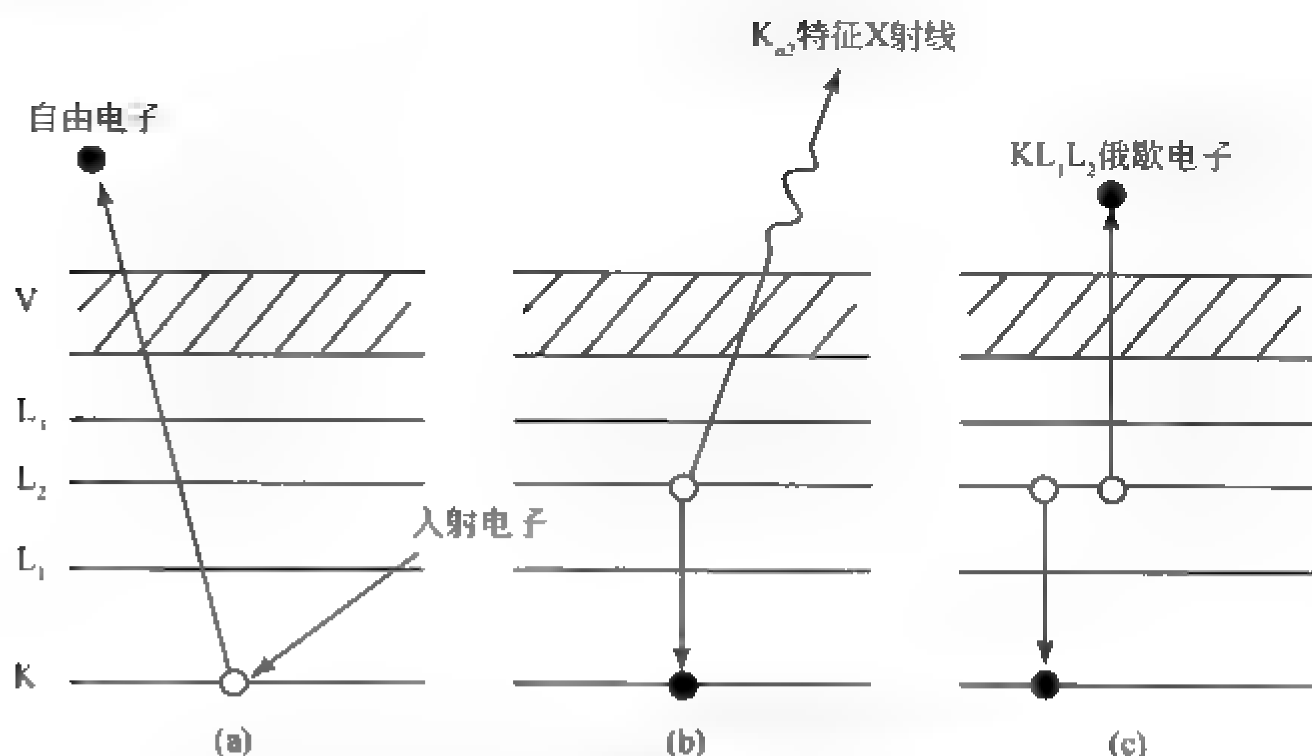


图 14.16　原子的 K 电离激发其后的俄歇跃迁过程

内。阴极荧光谱取决于发光物质，包括主体物质和杂质的价电子能级分布。它可用来测定一些物相的阴极荧光特点，是一种重要的鉴定方法。

2.1.5　电子束感生电效应

一个高能量的电子被固体样品吸收时，将在样品中激发产生许多自由电子和相同数量的正离子，即所谓的电子－空穴对。其中一部分自由电子离开样品表面变成二次电子，但绝大部分自由电子将与离子化的原子复合。

对于金属来说，复合的时间仅为 10^{-12} s 左右；对于半导体来说，复合的时间有的长达几秒钟。在这段时间内，样品中形成多余的电荷载流子（自由电子和空穴），将对半导体有限的导电性产生很大的影响。

如样品两端加上由外接直流电源建立的电位差，这些多余的电荷载流子将向异性电极运动。在外接的电回路中，即可检测到电流信号，即电子束感生电导信号，反映了在电子束作用下半导体样品导电性发生了变化。

如果电荷载流子遇到某种障碍，如位错附近杂质原子聚集的区域，将形成不同的电位。在不同部位之间出现的电位差，叫做电子束感生电压信号。对半导体材料和固体电路的研究，电子束感生电效应是非常有用的物理信号。

2.2　不同物理信息产生的空间位置

在高能量的电子束作用下，固体样品将在一定的空间区域产生各种物理信息。虽然各种物理信息的分布空间区域没有严格界线，但大体可以分出空间区域

的不同。认识了解这些空间分布的特点，对利用各种物理信息有着重要的实际意义。在研究样品表面特征、样品形貌特征、样品元素成分特点以及晶体结构特点时，都应充分考虑这种空间位置造成的影响。

图 14.17 表示了各种物理信息的空间分布特征，清楚了解不同物理信息产生的不同空间位置对电子显微分析的学习是非常重要的。

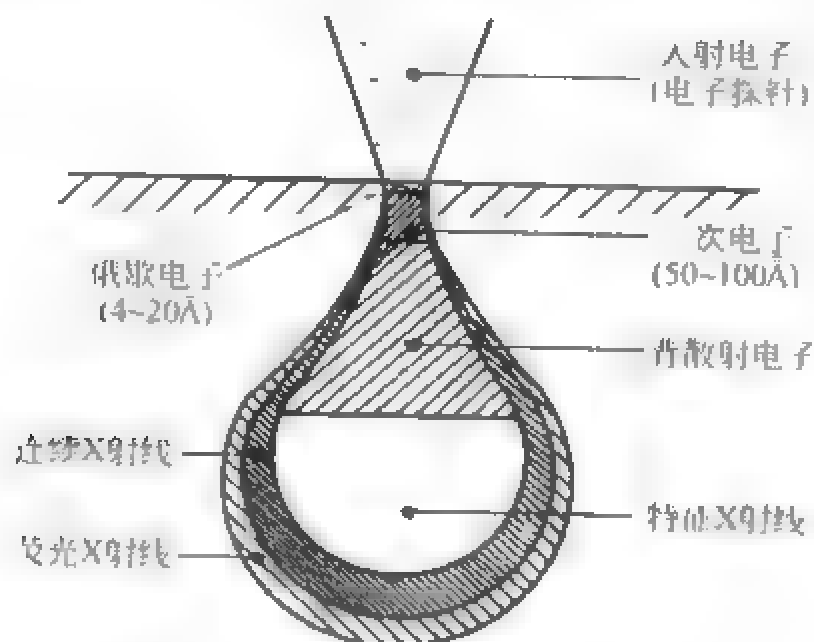


图 14.17　物理信息产生的空间位子

1）俄歇电子的空间位置

俄歇电子能量一般是在 50 ~ 2000 eV 范围内，逸出深度约为 0.4 ~ 2 nm，约为 2 ~ 3 个原子层。俄歇电子反映出试样表面的特征，检测这些电子可以对试样表面成分和形貌进行分析。

2）二次电子的空间位置

二次电子能量一般小于 10 eV，大部分在 2 ~ 3 eV 范围，逸出深度约为 5 ~ 10 nm。二次电子产率与形貌有关，分辨率约为 6 nm，主要用于扫描电镜的图像观察分析。

3）背散射电子的空间位置

背散射电子比二次电子、俄歇电子的能量都大一些，逸出深度也大得多，所以背散射电子图像分辨率较差。由于背散射电子产额与试样的平均原子序数有密切关系，平均原子序数高，背散射电子产额就高，所以背散射电子像不仅可以表示形貌特点，还是一种成分表征像。

4）特征 X 射线的空间位置

特征 X 射线能量比较高，一般在 1 ~ 15 keV，逸出深度一般为几微米。特征 X 射线从较深处逸出，会在样品中经过一段路程，这样就会被吸收一部分，还会激发荧光 X 射线。

5）连续 X 射线的空间位置

连续 X 射线能量比较高，是高速电子束轰击样品时突然改变速率而产生的，是具有一系列连续波长的电磁波总和，一般在 1 ~ 15 keV，逸出深度一般为几微米。在电子探针定量分析中，连续 X 射线造成的背景是应该扣除的。

6）荧光 X 射线的空间位置

高能量的电子束轰击样品，会产生特征 X 射线和连续 X 射线。在特征 X 射线从样品中发射出来的过程中，有一部分特征 X 射线会激发另一些元素的内层电子而产生特征荧光 X 射线。从样品中发射出来的连续 X 射线也会激发一些连续荧光 X 射线。X 荧光射线一般在 1 ~ 15 keV，逸出深度一般为几微米。电子探针定量分析的过程中，必须进行荧光 X 射线校正。

7）透射电子的穿透

电子束带有负电，穿透能力很差，只有当样品很薄时，电子才能穿过样品，一般情况下要求样品薄膜厚度小于200 nm，有时甚至要求薄膜在 10 nm 左右。透射电镜就是观察透射电子成像规律的。

3. 透射电子显微分析

1933 年，德国物理学家鲁斯卡（Ruska）等研制成第一台透射电子显微镜，1939 年，德国西门子公司生产了分辨本领优于 10 nm 的电子显微镜。现代高性能的透射电子显微镜点分辨本领可达到 0. 1 ~ 0. 05 nm，放大倍数达 80 ~ 100 万倍以上，并具备多方面的综合分析功能。利用透射电子显微镜观察研究微观世界，使人们进入了分子、原子物质微结构的世界，为纳米科学的发展打下了坚实基础。

3.1　透射电子显微镜构造

透射电子显微镜是以短波长电子束作为照明源，用电磁透镜聚焦成像的一种高分辨率、高放大倍数的电子光学仪器，主要由电子光学系统（镜体）、真空系统和电子器件系统组成。

最新 JEM－3100F 场发射透射电子显微镜（图 14. 18）：加速电压 300 kV，分辨率 0. 17 nm，线分辨率 0. 1 nm，扫描透射分辨率 0. 14 nm，电子枪为热场发射枪，亮度高，束流强度大，放大倍数 60 ~ 1 500 000，可进行 X 射线能谱分析。

3. 1. 1　电子光学系统

电子光学系统包括电子照明系统、电子成像系统、图像观察和记录系统及样品室和样品台等。图 14. 19 为普通的透射电子显微镜镜体剖面。

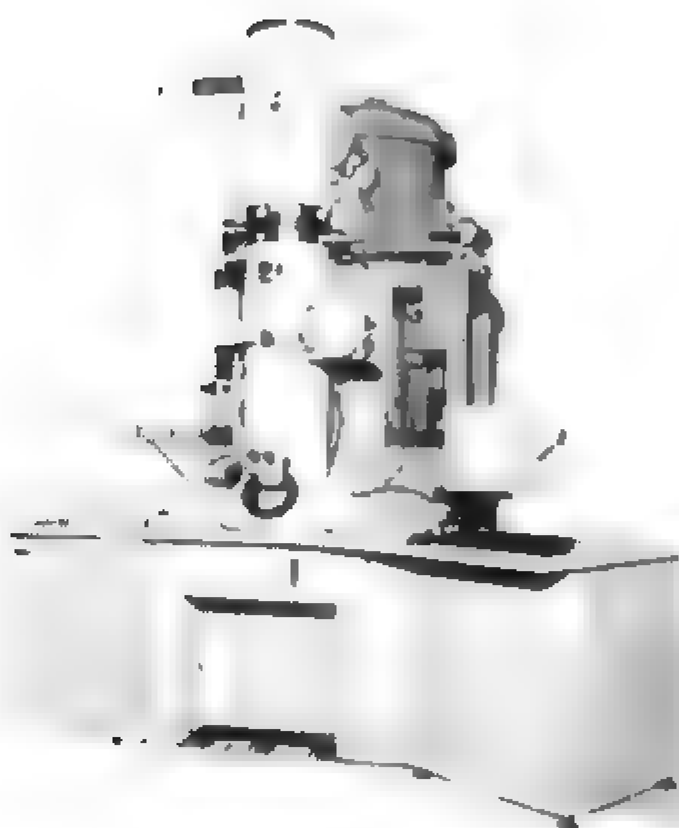


图 14.18　场发射透射电子显微镜

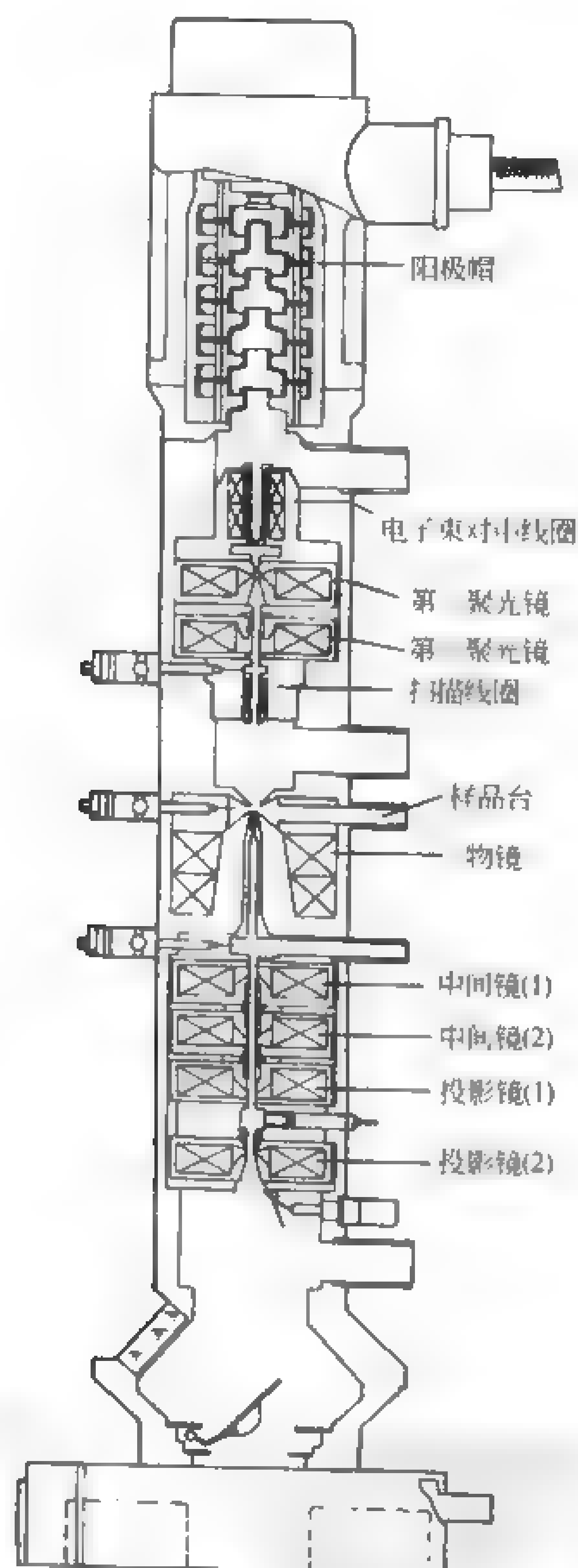


图 14.19　普通的透射电子显微镜镜体剖面

1）电子照明系统

电子照明系统由电子枪、聚光镜以及对中装置等组成。

（1）电子枪。透射电子显微镜常采用的是热阴极三极电子枪，它由阴极、

栅极和阳极组成，如图 14.20 所示。

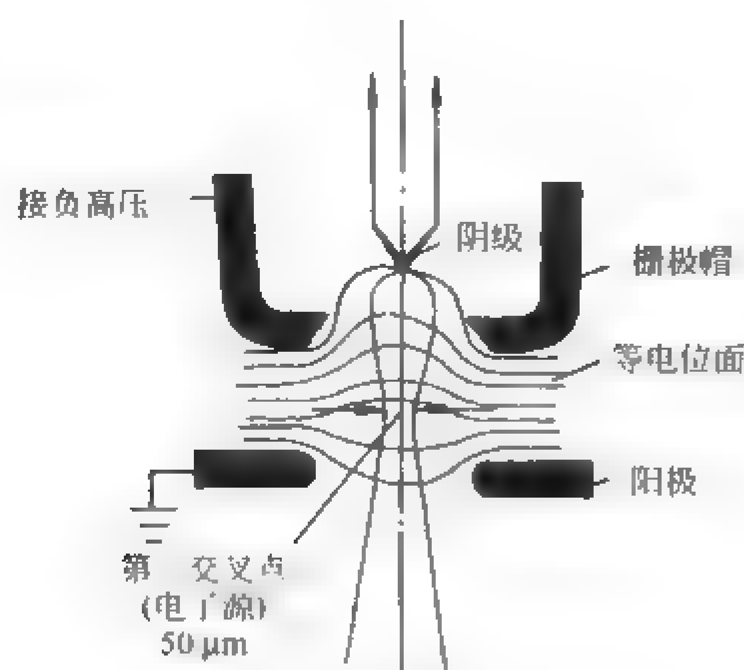


图 14.20 普通的热阴极三级电子枪

阴极发射的电子束波长可以用 $12.25/\sqrt{U}$ 求出。栅极对阴极电子束流发射有稳定、会聚等作用。阳极接地，阴极接负高压，保证了工作安全。加速电压一般为 50 ~ 200 kV，电子枪在阳极后排列若干个加速极，最后一加速电极和阴极之间的电位差为总的加速电压。

采用场发射电子枪、六硼化镧阴极电子枪，可提高电镜的分辨本领。

（2）聚光镜。聚光镜用来会聚电子枪发射出的电子束照射样品，调节照射强度、孔径角和束斑直径大小。采用双聚光照明系统，其工作原理如图 14.21 所示。第一聚光镜采用强激磁透镜，可将电子枪第一交叉点直径缩小到 1/10 ~ 1/50，电子束斑直径约为 1 ~ 5 μm；第二聚光镜将束斑按 1∶1 投射到试样平面上。第二聚光镜与物镜之间有较大空间，可以安放样品台和其他附件。由于第二聚光镜为弱激磁透镜，像差较大，必须采用光栏（孔径一般为 100 μm、200 μm、500 μm）和消散像器来降低球差，消除像散。

（3）对中装置。对中装置的作用是改变电子束的方向和位置，以便使电子束和透镜系统成合轴或夹一小角度（一般为 2° ~ 3°），达到垂直照明、倾斜照明的效果，得到明场像和暗场像。对中装置采用电磁偏转器调节，其工作原理如图 14.22 所示。如果上、下偏转线圈对电子束的偏转角大小相等，方向相反，将电子束平移，平移距离 $s = h_1\sin\theta$。如果下偏转线圈对电子束的偏转角比上偏转角大 $(\theta+\beta)$，方向相反，则相对成像系统电子束倾斜了 β。当 $h_2\sin\beta = h_1\sin\theta$ 时，照明电子束中心不变。

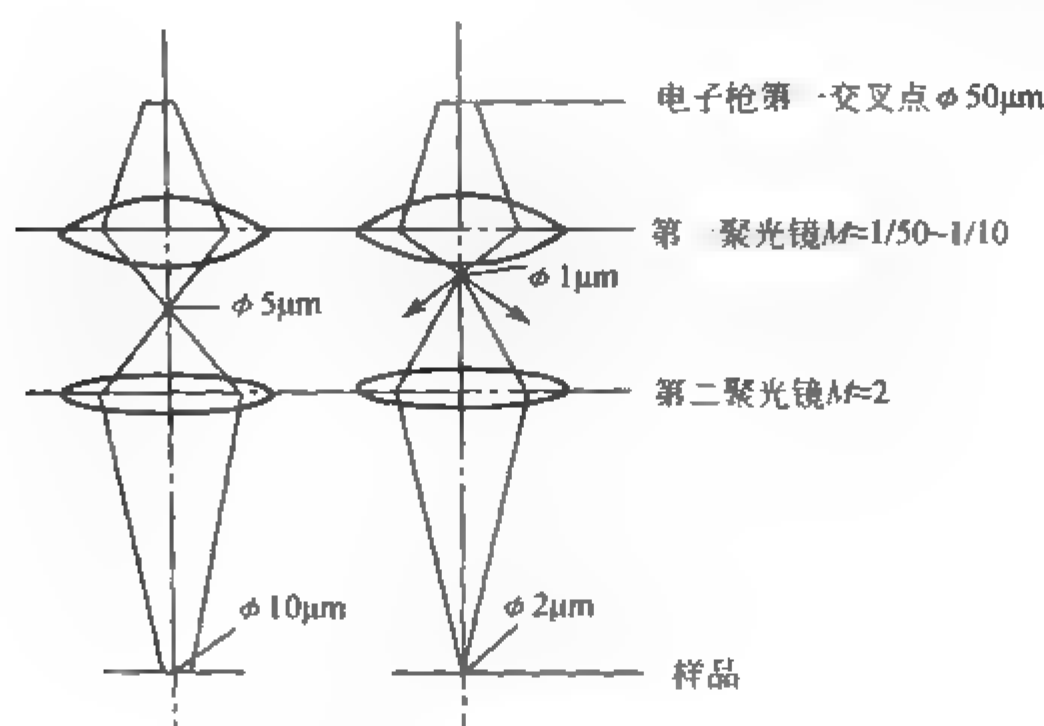


图 14.21　双聚光镜工作原理

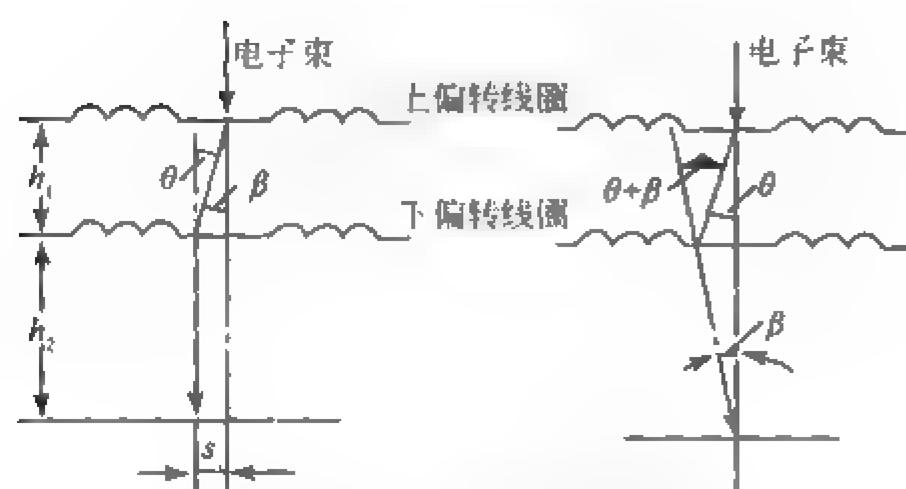


图 14.22　电磁偏转器原理

2）电子成像系统

透射电子显微镜成像系统一般由物镜、中间镜和投影镜组成。磁透镜数目与最大放大倍数有关，它们也决定透射电子显微镜的分辨本领。

（1）物镜。透射电子显微镜的分辨本领主要取决于物镜。物镜是用来形成第一幅高分辨电子像和电子衍射花样的磁透镜。物镜的焦距应尽量短，球差、色差、像散等应尽量小，这样才能获得高放大倍数和高分辨率。常用物镜为强激磁、短焦距（2 mm 左右）的磁透镜，放大率为 100 ~ 200 倍。同时采用物镜光栏（一般孔径 25 ~ 100 μm）和消像散器，可进一步降低球差、消除像散，进一步提高分辨本领。试样放在物镜的前焦面附近，可以得到放大率高的图像。

（2）中间镜。中间镜是一个弱激磁的长焦距变透镜，其电流的可调范围比较大，调节中间镜电流可以将放大倍数从 0 变化到 20，从而改变整个成像系统的

放大倍数。当中间镜放大倍数大于1时，用来进一步放大物镜像；当放大倍数小于1时，则用来缩小物镜像。一台透射电镜可以有一个或几个中间透镜。电子衍射时，有一个中间镜起衍射透镜的作用。

（3）投影镜。投影镜是一个强激磁、短焦距的透镜，具有较高的放大倍数。它的作用是将物镜和中间镜形成的电子图像和电子衍射谱进一步放大投射到荧光屏上。

（4）三级成像系统。简单的透射电子显微镜是由物镜、一个中间镜和一个投影镜组成的三级成像系统。三级成像的电子光路图如图14.23所示。

三级高倍成像：物镜成像于中间镜之上；中间镜以物镜像为物，成像于投影镜之上；投影镜以中间镜像为物，成像于荧光屏或照相底片上，如图14.23（a）所示。电镜的放大率可以很大，只要改变一个透镜的放大率，总放大率就会改变。当调节透镜电流时，放大率可以连续改变。对于电镜中的磁透镜，物距（p）、像距（q）和焦距（f）应满足下列关系式：

$$\frac{1}{p}+\frac{1}{q}=\frac{1}{f},M(\text{放大率})=\frac{q}{p}$$

设物镜的放大率为M_O，中间放大率为M_I，投影镜的放大率为M_P，成像系统的总放大率为M则为

$$M=M_O\cdot M_I\cdot M_P=\frac{q_O}{p_O}\cdot\frac{q_I}{p_I}\cdot\frac{q_P}{p_P}$$

三级中倍成像：如适当改变物镜激磁强度，使物镜成像于中间镜之下，中间镜以物镜像为"虚物"，将其形成缩小的实像于投影镜之上，投影镜以中间镜像为物，成像于荧光屏或照相底片上。结果获得中等放大倍数的像，约几千至几万倍，其光路图如图14.23（b）所示。

二级低倍成像：关闭物镜，减弱中间镜激磁强度，使中间镜起长焦距物镜的作用，成像于投影镜之上，投影镜以中间镜像为物，成像于荧光屏或照相底片上，获得100~300倍、视域较大的图像，以便为高倍观察选定区域，如图14.23（c）所示。

（5）多级成像系统。高性能的透射电子显微镜具有多级成像系统。如四级成像系统，除物镜和投影镜之外，还有两个中间镜；又如五级成像系统，除物镜外，还有两个中间镜、两个投影镜。从成像原理看，多极与三级成像原理系统相似。

3）图像观察和记录系统

透射电子显微镜采用荧光屏观察图像和照相方式记录。电子投影射到荧光屏上时，将会出现与电子分布强度成比例的可见光图像，将照相装置的快门打开，也就是把荧光屏翻起，即可使照相底片曝光，记录下电子强度分布图像。

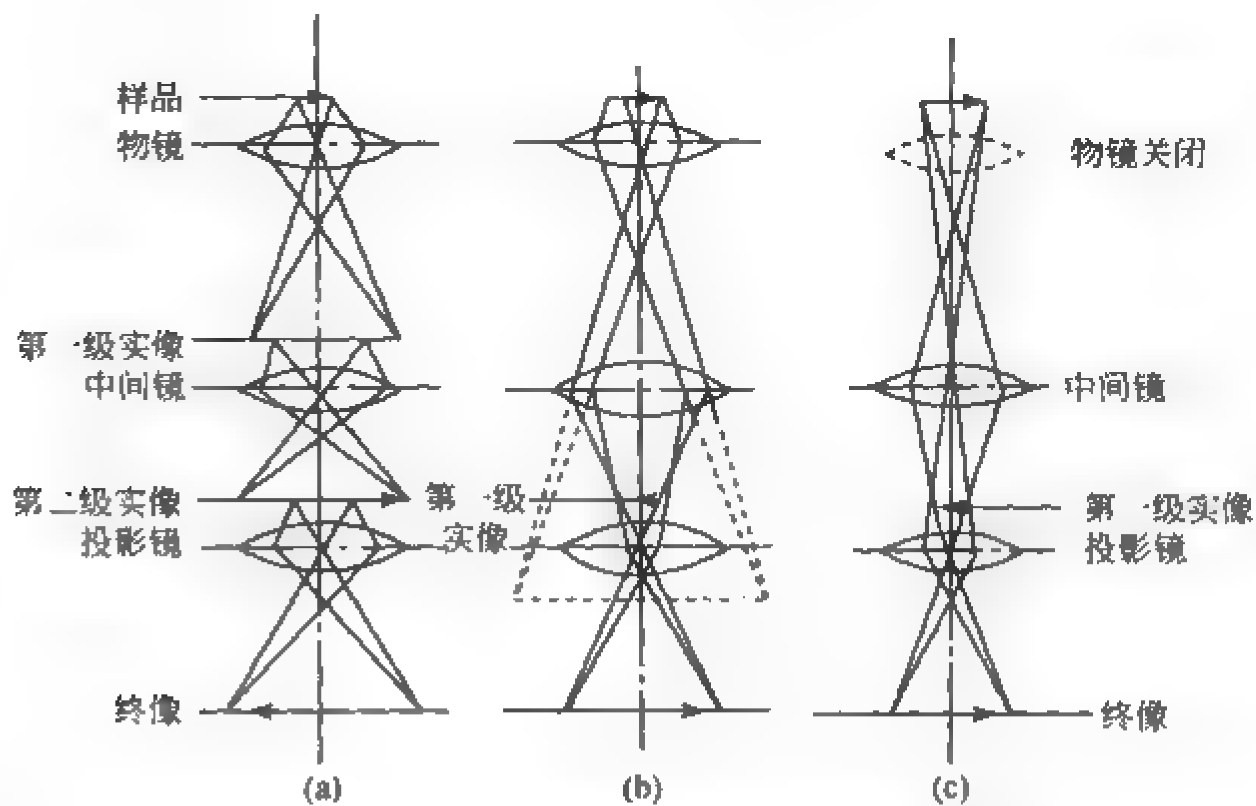


图 14.23 透射电镜成像光学原理

(a) 三级高倍成像；(b) 三级中倍成像；(c) 二级低倍成像

电子感光片是一种对电子束曝光敏感、颗粒很小的溴化物乳胶底片，是一种黑色盲片。照相曝光时间仅需几秒钟。采用电磁快门，曝光均匀；采用计算机控制，可拍系列照片。由于荧光屏分辨率比人眼好，照相乳胶的分辨能力比荧光屏更好，因此只要仪器调整得好，在拍摄的照片上能够得到更好的细节。

4）样品室和样品台

透射电子显微镜的样品室有一定的空间，除了可以装配各种不同功能的样品台外，还可安装一些探测器，如二次电子探测器、X 射线能谱仪探测器、电子能量损失谱仪探测器。此外，还可以装入倾斜台、旋转台、冷台、热台及拉伸台等。这样可以利用一台透射电镜进行更广泛的研究。

3.1.2 真空系统

保持透射电子显微镜晶体的高真空是正常工作所必须的条件。在空气中，运动的电子与气体碰撞而散射时，电子能量很快减小，使得电子的平均自由路程很小。在电子显微镜中，从电子枪灯丝到荧光屏的距离约为 1 m，为了使电子的平均自由路程大于这个距离，需要优于 1.33×10^{-2} Pa 的真空度。

电子枪处于高真空状态中，可以保证绝缘性能良好，可以避免高压放电，保持高压状态稳定，进而使电子照明效果良好。高真空可以延长电子枪中灯丝寿命，保证了透射电子显微镜在较长时间内工作条件稳定。

试样处于高真空中可以减小污染等，使电子图像质量提高。

3.1.3 电子器件系统

电子器件系统包括：①电子枪高压电源。②磁透镜激磁电流电源。③电对中系统、消像散器、真空阀门、照相及自动控制系统的电器电源。④真空系统电源。⑤安全保护电器。断水时，切断电源，自动关闭真空阀门；真空不良、高压电压不稳时，自动关机。⑥透射电镜的计算机控制系统。

3.2 透射电子显微镜的性能

透射电子显微镜的性能主要有以下几点：分辨本领（分辨率）、放大倍率、加速电压、衍射相机长度、自动化程度以及仪器所具备的各种其他功能。

3.2.1 分辨本领

透射电子显微镜的分辨本领是表征电子显微镜观察物质微观细节的能力，是指示仪器水平的首要指标，也是电子显微镜性能的综合性指标。高分辨电子显微镜的点分辨率可达到0.1 ~0.2 nm。

点分辨率是指在电子图像上能分辨开的试样上相邻两点间的距离。透射电子显微镜的分辨能力指的是点分辨率。点分辨率的测量方法一般是采用重金属蒸发粒子制成的样品进行观察和拍照。从电子图像上观察测量两个斑点之间的距离，除以图像放大倍数，就得到分辨率。

线分辨率（或晶格分辨率）是指电子图像上能分辨的最小晶体面网间的距离。若拍摄出金（200）、（220）晶格条纹像，线分辨率（或晶格分辨率）就分别是0.204 nm、0.144 nm。

3.2.2 放大率

透射电子显微镜的放大率是指电子图像相对试样的线性放大倍数。所谓有效放大率，是将最小可分辨距离放大到人眼可以分辨的尺寸所需要的放大倍数，有效放大率是与仪器分辨率相对应的。当人眼的分辨距离为 D，电镜点分辨率为 r 时，有效放大率

$$M = \frac{D}{r}$$

仪器的最高放大率大于有效放大率，但放大率太高是没有意义的，不可能提高仪器的分辨率，也不可能看清更小的细节。

例如，$D=0.1$ mm（人眼分辨本领），$r=0.3$ nm（透射电子显微镜分辨本领）

$$M_{有效} = \frac{D}{r} = \frac{0.1\ \text{mm}}{3 \times 10^{-7}\ \text{mm}} = 330\ 000$$

点分辨率0.3 nm的透射电子显微镜应具有330 000倍以上的有效放大率，所以最高放大率在600 000～800 000倍是合适的。为了普查试样选择视场，需要有50～100倍的低倍率。一台透射电子显微镜放大率一般为50～800 000倍，并且是连续可调的。

3.2.3　加速电压

加速电压是指电子枪阴极灯丝相对于阳极的电压，它决定电子束的波长和能量。加速电压高时，电子束的波长短、能量大，电子束对试样的穿透能力强。加速电压高有利于获得高分辨图像，对试样造成的电子辐射损伤也比较小，一般透射电子显微镜的加速电压可调范围在50～200 kV，超高压透射电子显微镜加速电压在1000 kV以上。

3.2.4　衍射相机长度

相机长度是指电子衍射分析时试样到照相底片的距离。图14.24显示的是电子衍射的基本几何关系：

$$\text{tg}2\theta = R/L$$

式中，L为相机长度；R为底片上衍射斑点到透射斑点的距离。又根据布拉格方程

$$2\sin\theta = \lambda/d$$

由于电子衍射的衍射角非常小（1°～2°），$\text{tg}2\theta \approx 2\sin\theta$，所以$\lambda/d = R/L$，也可以写成$L\lambda = Rd$。式中，$\lambda$为电子束的波长，可以根据加速电压计算出$\lambda$；$d$为衍射斑点对应的一组面网间距。仪器可显示出相机的长度，或者用已知d的晶体样品测量相机长度。

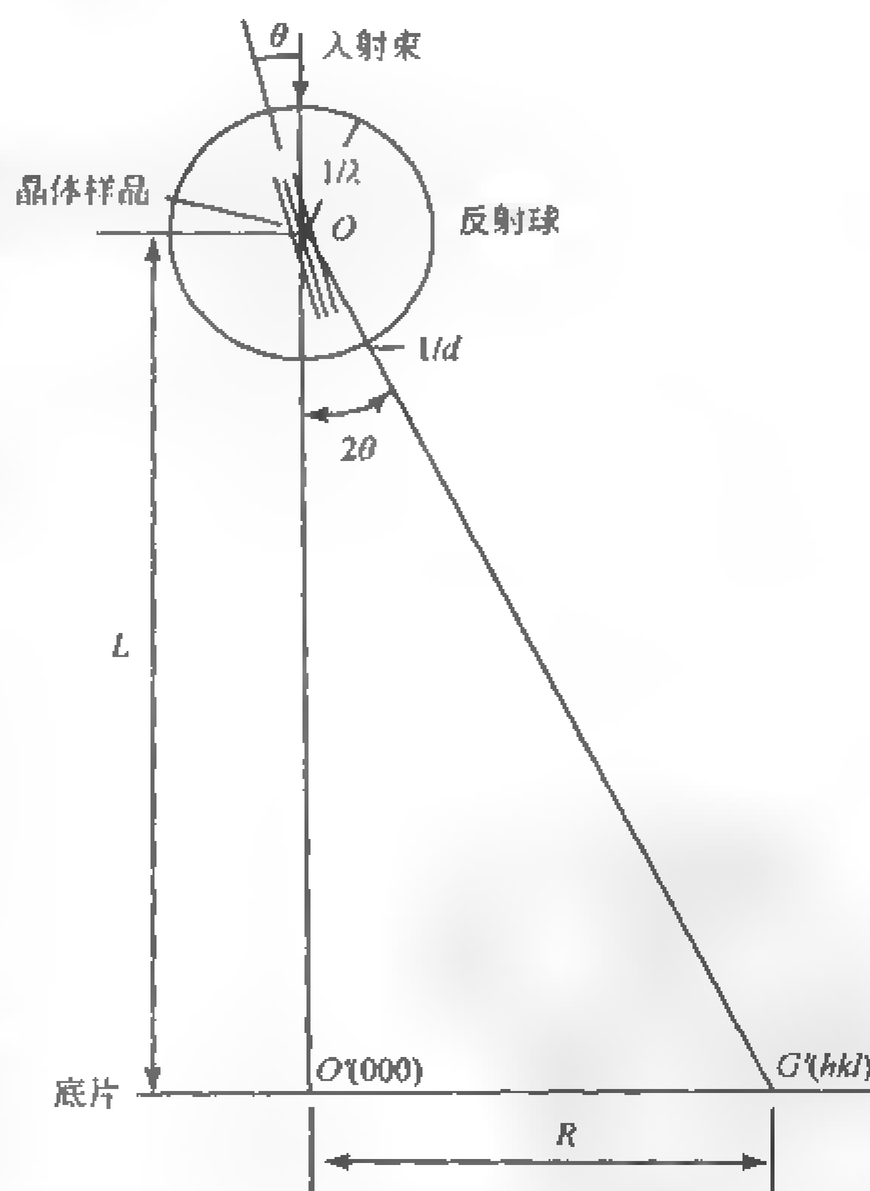


图14.24　电子衍射的基本几何关系

3.3 透射电子显微图像原理

电子束与物质作用的过程是很复杂的。透射电子显微镜的图像衬度主要有散射（质量－厚度）衬度、衍射衬度和相位差衬度，这些衬度原理是透射电子显微图像分析的基础。

3.3.1 电子的散射

入射电子与原子核的作用主要发生弹性散射，而核外电子的作用主要发生非弹性散射。

入射电子被试样中原子散射后，偏离入射方向的角度称为散射角（α）。

一个电子被原子散射，散射角大于或等于某一定角 α 的概率称为该试样物质对电子的“散射截面”，用 δ_α 表示。δ_α 包含了弹性散射截面（δ_e）和非弹性散射截面（δ_i），即 $\delta_\alpha=\delta_e+\delta_i$。式中，

$$\delta_e \propto \frac{Z^{\frac{4}{3}}}{V},\quad \delta_i \propto \frac{Z^{\frac{1}{3}}}{V}$$

由此可见，随着原子序数（Z）的增加，散射截面（δ_α）增加，重元素比轻元素对电子的散射能力强。随着加速电压（V）的增加，散射截面下降，试样对电子的散射能力减小。

非弹性散射电子方向改变会导致能量损失，造成色差，使图像的清晰度下降。将弹性散射截面与非弹性散射截面相除，可以得到

$$\frac{\delta_e}{\delta_i}=\frac{\frac{Z^{\frac{4}{3}}}{V}}{\frac{Z^{\frac{1}{3}}}{V}}=\frac{1}{Z} \tag{14.9}$$

从式（14.9）可以看出，原子序数（Z）越小，非弹性散射所占的比例就越小，利用散射电子成像时，由于轻元素试样成像的色差较大，因此图像清晰度下降。

3.3.2 散射（质量－厚度）衬度的形成

试样上各部位由于质量、厚度不同（散射能力不同）所形成的衬度，称为散射衬度（质量－厚度衬度），如图 14.25 所示。透过试样的电子带有散射信息，由于物镜光栏挡住了大量散射电子，只有一部分电子可以通过光栏孔。电子束强度为 I_0，照射在试样的 A、B 点，电子束穿过试样上不同点后的散射情况不同。当散射角度大的电子被挡去后，穿过 A、B 点的电子强度就变为 I_A、I_B，成像于

荧光屏上，形成 A′与 B′，其电子像亮度不同，则 $I_A < I_B$，荧光屏上 A 点比 B 点暗。同理，试样上其他所有点对电子束散射能力不同，就会形成具有明暗反差的电子图像，也称为明场像。

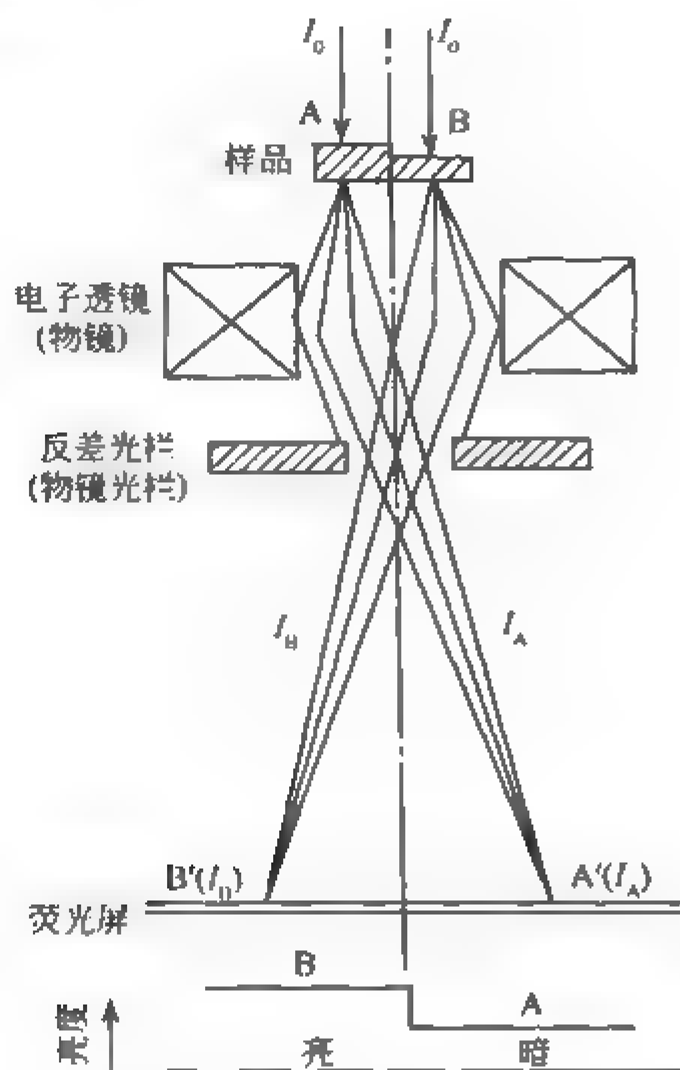


图 14.25　质量－厚度衬度像

暗场像则是用物镜光栏挡住直接透过的电子，使散射电子从光栏孔穿过成像。常用两种方法实现暗场成像：图 14.26（a）是使光栏孔偏离透镜轴；图 14.26（b）是使入射电子束倾斜。两种方法都是使散射电子从光栏孔中穿过，让散射电子在荧光屏上成像，但后一种保持了近轴电子成像的特点，所以分辨率较高。

3.3.3　散射（质量－厚度）衬度图像分析基础

散射衬度图像是试样上各部位对电子束散射能力差异所形成的结果。散射能力与试样的厚度（d）、相对原子质量 A（原子序数 Z）、密度（ρ）以及试样对电子的散射截面 δ_α（α 为物镜光栏所限制的孔径角）有关。参与成像的电子束强度 I 可表示为

$$I = I_0 e^{-\frac{N_A \delta_\alpha}{A} \cdot \rho d}$$

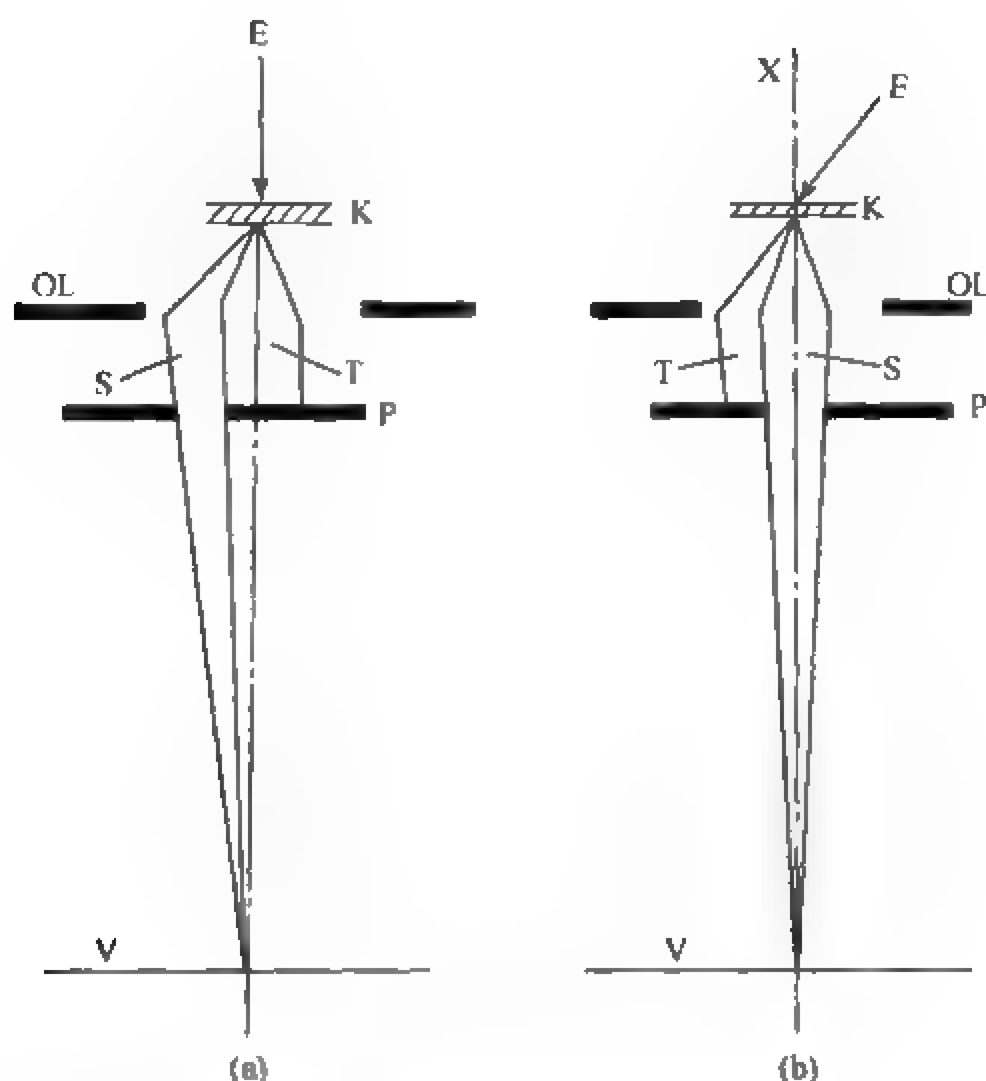


图 14.26　暗场成像的两种方法

式中，N_A 为阿伏伽德罗常数。

图像上相邻点的反差决定了成像电子束强度差（G）：

$$G = \frac{I_1 - I_2}{I_1} = 1 - e^{-N_A\left(\frac{\delta_{a1}}{A_1}\cdot\rho_1 d_1 - \frac{\delta_{a2}}{A_2}\cdot\rho_2 d_2\right)}$$

在薄膜试样中，可简化为

$$G = N_A\left(\frac{\delta_{a1}}{A_1}\cdot\rho_1 d_1 - \frac{\delta_{a2}}{A_2}\cdot\rho_2 d_2\right) \tag{14.10}$$

从成像电子束的强度差（G）表达式可以分析图像上的衬度与试样微观结构的关系。

1）图像衬度与试样物质原子序数的关系

物质对电子的透明系数 $1/\mu$ 可表示为

$$1/\mu = 1/\frac{A}{N_A\delta_a\rho} \tag{14.11}$$

当试样相邻部位的厚度相同时，将式（14.11）代入式（14.10），则可得到

$$G = d\left(\frac{1}{\mu_1} - \frac{1}{\mu_2}\right) \tag{14.12}$$

由式（14.12）分析，图像衬度是由试样各处对电子的透明系数不同而确定的。而透明系数由原子序数所决定，原子序数越大，散射电子的能力越强，在明场像中参与成像的电子越少，荧光屏上相应的位置越暗。相反，原子序数越小，荧光屏上相应的位置就越亮。试样上相邻部位的原子序数相差越大，电子图像上的反差越大。

2）图像衬度与试样厚度的关系

当试样上相邻两部分物质种类和结构完全相同，只是电子穿越的试样厚度不同时，式（14.10）则可简化为

$$G = N_A \frac{\delta_a}{A} \rho (d_1 - d_2)$$

这时图像的衬度反映了试样上各部位的厚度差异，荧光屏上暗与亮对应于试样的厚与薄。

3）图像衬度与物质密度的关系

从式（14.10）分析，图像衬度还与密度有关。试样中不同的物质处于不同的结构状态，其密度一般也不相同，也会形成图像的反差，但这种反差比较弱。

原子序数（Z）、试样厚度（d）及物质密度（ρ）等因素实际上是同时存在的，应该根据试样的性质综合考虑影响因素。散射衬度主要是试样质量和厚度的差异表征的结果，所以一般称为质量－厚度衬度。

3.3.4　高分辨透射电子显微分析（相位衬度）

高分辨电子显微技术是观察固体中纳米级结构的一种方法，其高分辨率是其他许多方法所不具备的。在高放大倍数下，分析线性长度小至几纳米的物质组成和结构，直接“看到”原子或原子团。用高分辨电子显微镜可以确定X射线晶体结构分析间接测定的原子位置排列的合理性，还能观察到晶体的微观缺陷和不完整性。

高分辨电子显微镜成为研究矿物及固体材料中小至微米或纳米级的晶体结构、晶体缺陷、超大重复距离的长周期结构、微双晶、出溶、多型性、相变及形变等的理想工具，能获得晶体生成的物理化学条件、形成过程，为材料科学、固体物理、晶体化学、矿物学等研究领域提供微观数据。

成像原理：入射电子穿过很薄的晶体，类似于经过了一个“相位体”，电子波的振幅基本不变，而波的相位却由于晶体势场的作用而发生变化，这些携带晶体结构信息的透射束和若干衍射束或两个以上衍射束经过透镜重构就得到了晶体的高分辨像。

衍衬成像是利用电子束振幅的变化单束成像；而高分辨像是利用电子束相位的变化，至少需要两束或多束成像。

图 14.27 示意两种成像模式的光路。图 14.27（a）是衍衬成像光路图，在后焦面上的光栏是让一束衍射束（或透射束）通过，图 14.27（a）下方是在后焦面形成的衍射斑，光栏孔只套住其中的一个斑点；图 14.27（b）是相位成像的光路，图 14.27（b）下方示出成像时用光栏孔套住九个（两个以上）衍射斑点。前者在像面上获得振幅衬度，后者在像面上获得相位衬度。

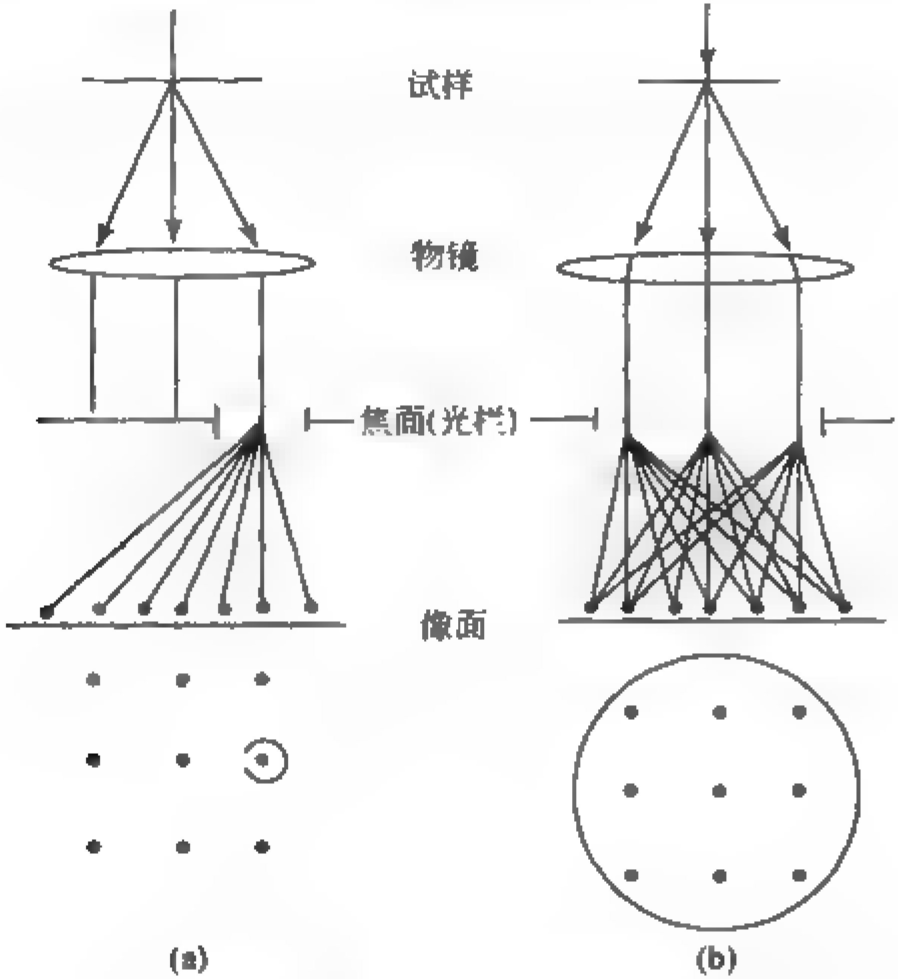


图 14.27　衍衬成像和相位成像

入射电子波经过聚光镜穿过试样后，形成了携带试样结构信息的透射函数 $q(x, y)$。电子受试样散射的角分布被物镜在后焦面聚焦为衍射图 $Q(u, v)$，即第一次成像。倒空间的 $Q(u, v)$ 实际上可示为正空间 $q(x, y)$ 的一次傅里叶变换，即

$$Q(u,v) = F\,q(x,y)$$

再经过中间（M_1）形成放大的二次成像，然后经过投影镜（M_P）在像平面上干涉重建物体的透射函数 $\varphi(x, y)$，即 $Q(u, v)$ 经傅里叶逆变换 F^{-1} 形成 $\varphi(x, y)$

$$\varphi(x,y) = F^{-1}Q(u,v)$$

物体的透射函数 $\varphi(x, y)$ 在透镜的成像过程是由两次连续的傅里叶变换组成的，如图 14.28 所示。因此，经过试样的电子波在其相位上携带了试样的结构信息，经过显微透镜的干涉成像，有可能观察到晶体的高分辨像。高分辨像又分为

晶格条纹像（一维和二维）和结构像。

用透射电子显微镜拍摄高分辨率的晶体结构和原子像，试样厚度必须小于10 nm。在这种条件下，由散射（质量-厚度）衬度所产生的图像反差就很小了，单个原子成像的散射衬度数值约为1%，而人的眼睛只能分辨反差大于10%的图像，这类图像的形成原理只能用相位衬度的原理加以解释。

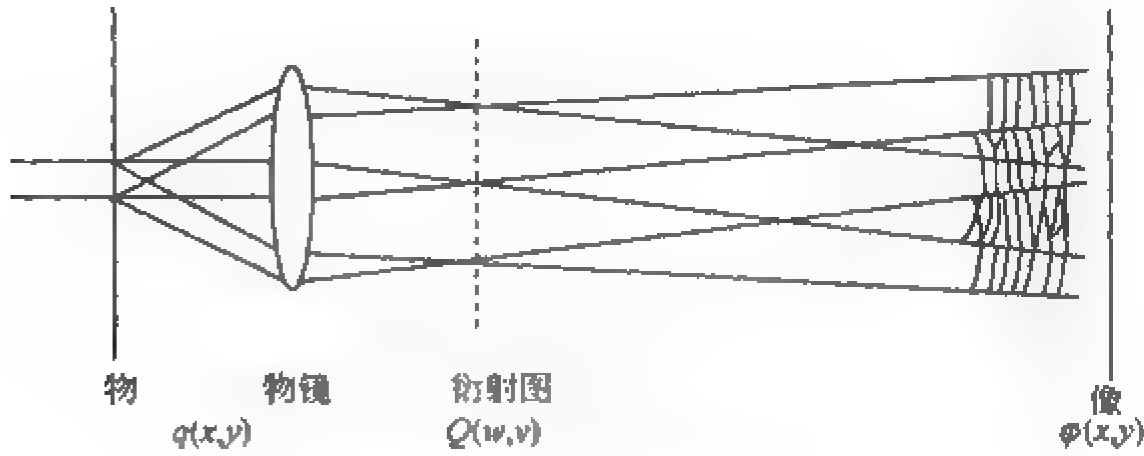


图 14.28 透镜成像两次连续的傅里叶变换过程

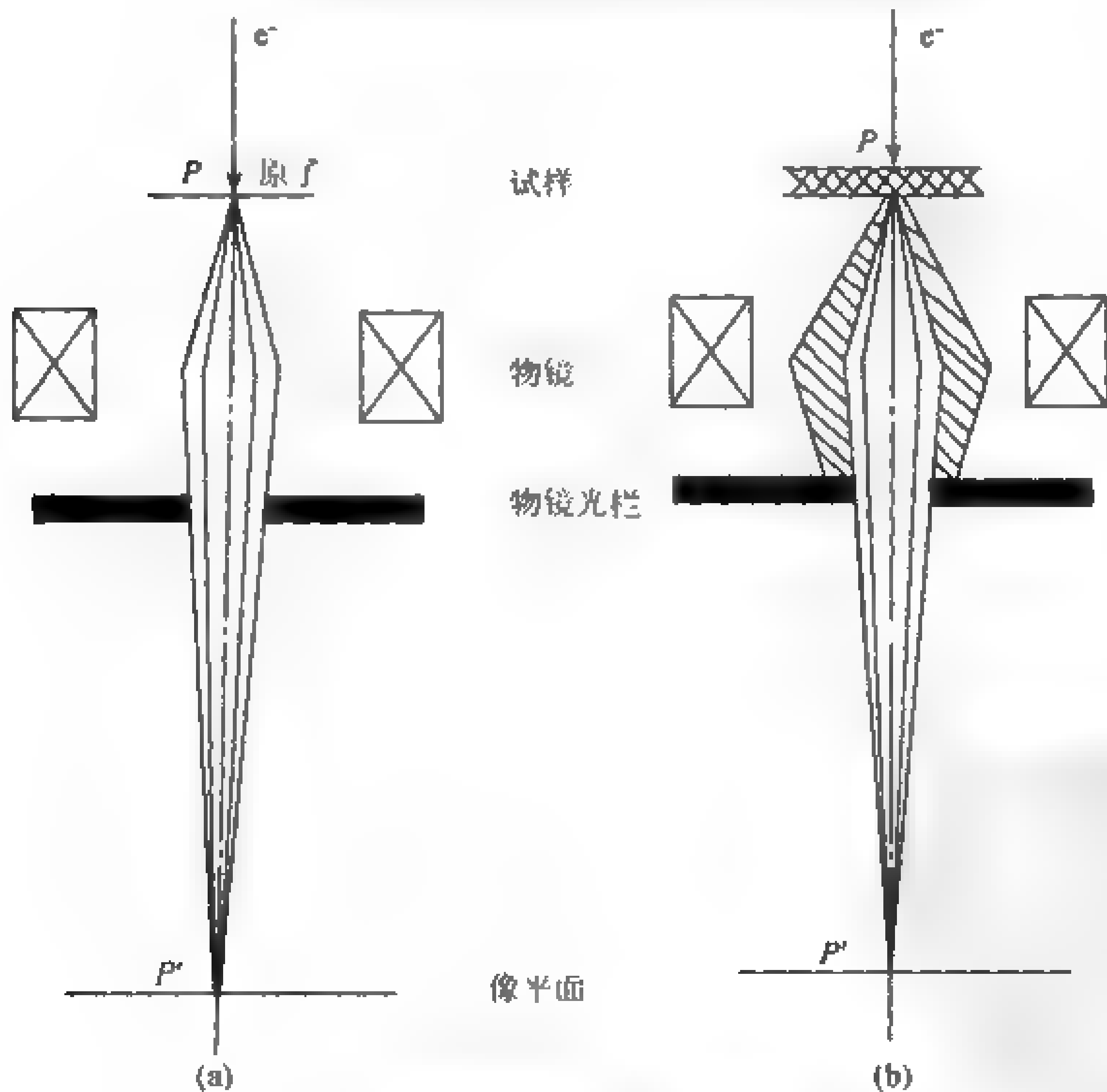


图 14.29 相位衬度与质量－厚度衬度的区别

(a) 相位衬度的形成；(b) 质量－厚度衬度的形成

图 14.29 说明了相位衬度与质量 - 厚度衬度的区别。在图 14.29（b）中，电子束照射在较厚试样的 P 点，由于物镜光栏挡住了散射角的大部分电子波，穿过光栏孔的电子波的强度决定了像点 P' 的亮度，形成质量 - 厚度衬度图像。在图 14.29（a）中，电子束穿过极薄试样的原子层后，散射角大的电子波很弱，大量散射角小的散射电子波也能穿过物镜光栏孔。穿过光栏孔的电子波中，散射波与直接穿透的电子波之间有一个相位差，在像平面处形成相位衬度的图像 P'，P' 具有与试样特征相关的亮度。

进行高分辨观察时，可以选用大孔径物理光栏，也可以不用物镜光栏。相位衬度值与失焦量和球差值有关，因此必须选择最佳失焦量等实验条件，才能得到质量好的高分辨率图像。

当入射电子穿过极薄的试样后，形成的散射波和直接透射波之间产生相位差，加上透镜失焦和球差对相位差的影响，经物镜的会聚作用，在像平面上会发生干涉。由于穿过试样各点后电子波的相位差各异，它们在像平面上电子波发生干涉形成的合成波也各不相同，从而形成了相位衬度的图像。

3.3.5　电子衍射

电子与晶体物质作用可以发生衍射，与 X 射线的衍射类似，电子衍射也遵循布拉格定律 $n\lambda = 2d\sin\theta$。当电子束（λ）的入射方向与晶体面网间距（d）的面网之间的夹角（θ）满足布拉格方程时，就会在与入射束夹角为 θ 的方向上产生衍射束，如图 14.30 所示。

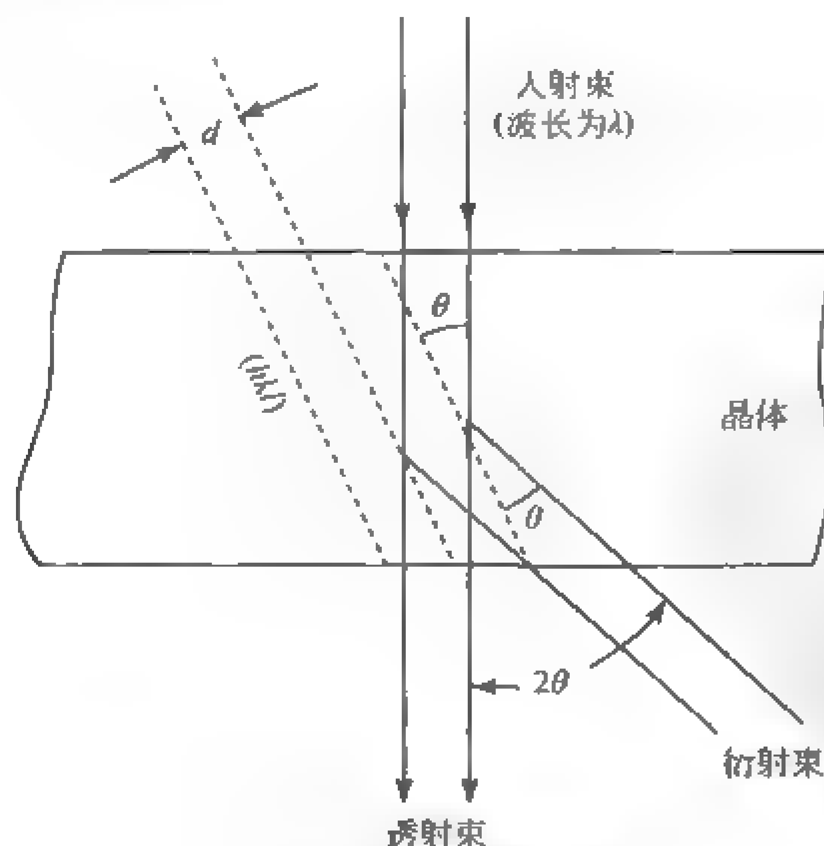


图 14.30　布拉格定律

工作中一般只考虑一级衍射，所以布拉格方程可写成：$\lambda = 2d\sin\theta$。晶体的各组不同面网产生的电子衍射束斑构成了有规律的衍射花样。

电子衍射花样主要有以下几种类型：①理想的单晶体试样产生的周期规则排列的衍射斑点；②准晶态物质试样产生准周期规则排列的衍射斑点；③多晶体试样产生的同心环状衍射花样；④织构态的样品产生弧状的衍射花样；⑤无定形的试样产生弥散环状的衍射花样。

3.3.6 衍射衬度

还有一些薄晶样品厚度较为均匀，样品上各部分的平均原子序数也相差不多，质量－厚度衬度也不明显。这种薄晶试样的电子图像的衬度与样品内结晶学性质有关的电子衍射特征相关，这种衬度称为衍射衬度。

假设试样中的两颗晶粒 A、B，它们的结晶方位不同，而质量、厚度非常接近。在实验中，用测角台倾斜试样，使 B 晶粒某一组面网正好与入射电子束交成布拉格角 θ_B，而其他面网都不能满足布拉格条件。此时，B 晶粒在物镜的后焦平面上产生一个强衍射斑点（W_{hkl}）。如果忽略吸收电子入射电子束的强度，则近似地满足所谓“双束条件”（透射束和一个强衍射束），B 晶粒透射束强度 $I_{T,B}$ 与面网（hkl）的衍射束强度 I_{hkl} 之和为 I_0。即 $I_{T,B} + I_{hkl} = I_0$。

假如取向不同的 A 晶粒的所有晶面都不满足布拉格条件，A 晶粒在物镜后焦面上不产生衍射斑点，式中 $I_{T(A)}$ 为 A 晶粒的透射束强度。即：$I_{T(A)} = I_0$

1）衍射明场像

在物镜的后焦面处放置有物镜光栏，透射斑点 V_{000} 可以通过光栏孔，而衍射点 W_{hkl} 被挡住，如图 14.31（a）所示。若像平面处放置荧光屏，在荧光屏上对应于 B 晶粒的像 B' 处的电子束强度为 I_B，即 $I_B = I_0 - I_{hkl}$。对应于 A 晶格的像 A' 处的电子束强度为 I_A，即 $I_A = I_0$。

因此 A' 比较亮，而 B' 比较暗，呈现出明暗反差的图像，即衍射明场像。

2）衍射暗场像

还可以用倾斜电子束（或者移动物镜光栏）的方法，使衍射斑点 W 正好可以通过反差光栏，而透射斑点 V 被光栏挡住，如图 14.31（b）所示。这时，在荧光屏上各晶粒相应的电子强度为 $I_B = I_{hkl}$，而 $I_A = 0$，因此 B 晶粒的像 B' 是亮的，A 晶粒的像 A' 是暗的。这种用衍射斑形成的像称为衍射暗场像。

衍射明场像和对应的暗场像的亮暗程度是互补的。由于晶体试样上各部位满足布拉格条件的程度差异，所形成的电子衍衬像反映了试样内部的结晶学特性。图像中常含有一些衍射效应造成的特殊现象，薄晶试样的电子显微分析必须与电子衍射分析结合起来，才能正确理解图像的衬度。

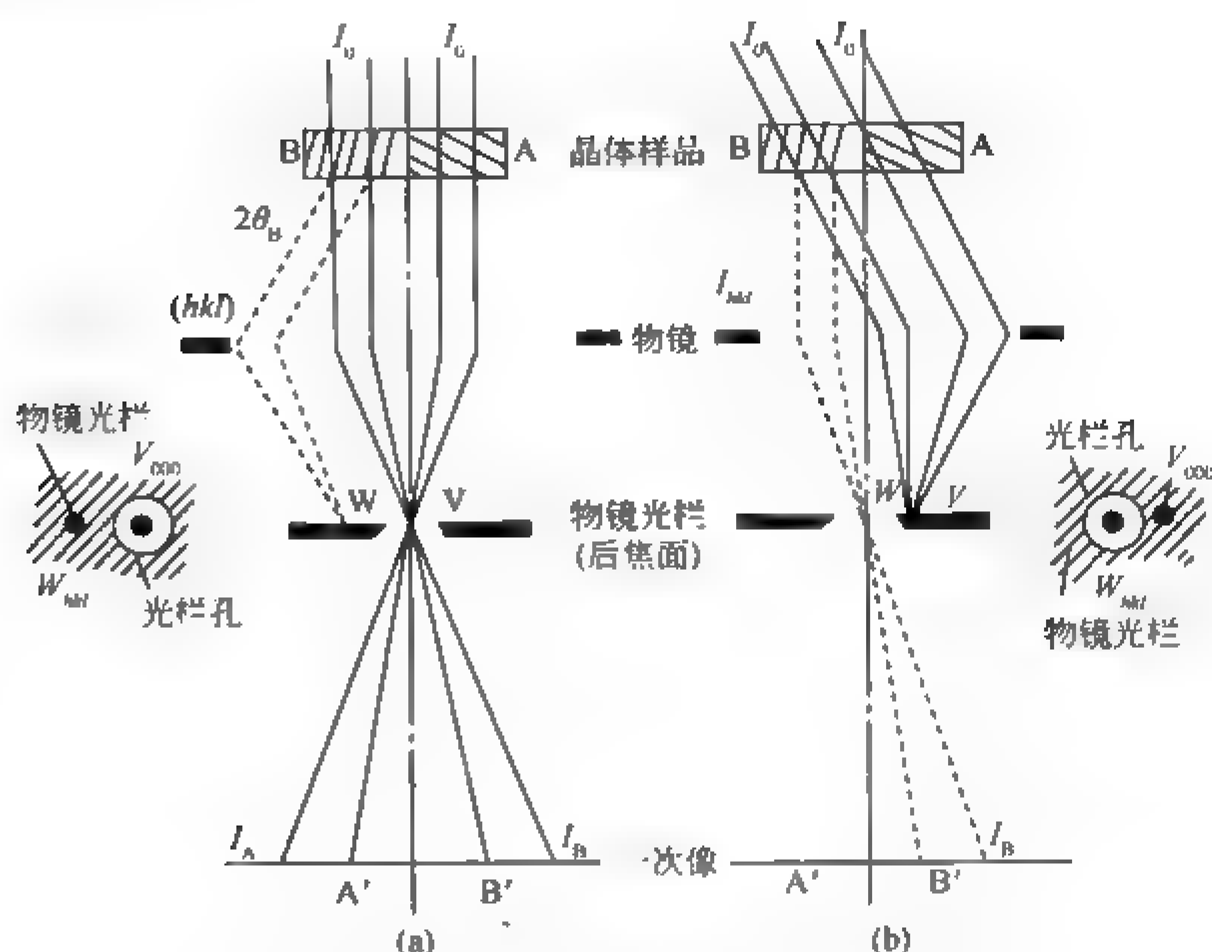


图 14.31 晶粒位向不同产生的衍射效应

3.4 电子衍射及其分析方法

3.4.1 电子衍射特点

电子衍射与 X 射线衍射的几何学都遵循劳厄方程或布拉格方程所规定的衍射条件和几何关系。但是，电子衍射与 X 射线衍射具有两个明显的差别：

(1) 由于电子（加速电压 100 kV）的波长比 X 射线小得多，根据布拉格方程 $2d\sin\theta=\lambda$，电子衍射的衍射角 θ 也要小得多。

(2) 由于物质对电子的散射比 X 射线的散射几乎要强 10^4 倍，所以电子衍射的强度要高得多，照相时间要比 X 射线短得多。

电子波长的大小决定了电子衍射的几何特点，它使单晶的电子衍射图与晶体倒易点阵的一个二维截面完全相似。散射强度决定了电子衍射的光学特点：①衍射束的强度有时几乎与透射束相当，因此就有必要考虑它们之间的交互作用；②电子在物质中的穿透深度有限，比较适合于用来研究微晶、表面和薄膜的晶体结构。

电子衍射和透射电子显微技术的密切结合，使衍射和成像有机地联系在一起，为多晶体结构研究，特别是微晶结构的研究开拓了新的途径。

3.4.2　电子衍射原理

1）电子衍射花样

电子衍射图是二维倒易点阵平面的投影。在晶体结构分析中，对电子衍射来说，电子衍射图能直观地显示倒易点阵的一个二维截面，这是由电子束波长非常短这个特点决定的。100 kV 加速电压产生的电子束的波长是0.003 7 nm，反射球的半径是270 nm^{-1}，而当晶体低指数晶面间距为0.2 nm时，相应的倒易矢量的长度为5 nm^{-1}。

在图14.32的反射球构图中，反射球的半径 O_1O 约为低指数晶面的倒易矢量长度 OG 的50倍。在倒易点阵原点 O 附近的低指数倒易点阵范围内，反射球非常接近平面，反射球面与倒易点阵交截是一个二维倒易平面，在这个平面内的低指数倒易点都坐落在反射球面上，满足布拉格方程的衍射条件，产生相应的衍射束。

用埃瓦尔德作图的方法可以判断衍射条件。如图14.33所示，一个单晶薄膜在电子束作用下，它的倒易点阵与反射球相交，连接球心 O 与各交点就得到衍射束的方向。衍射束达到焦平面或荧光屏形成了衍射斑点。

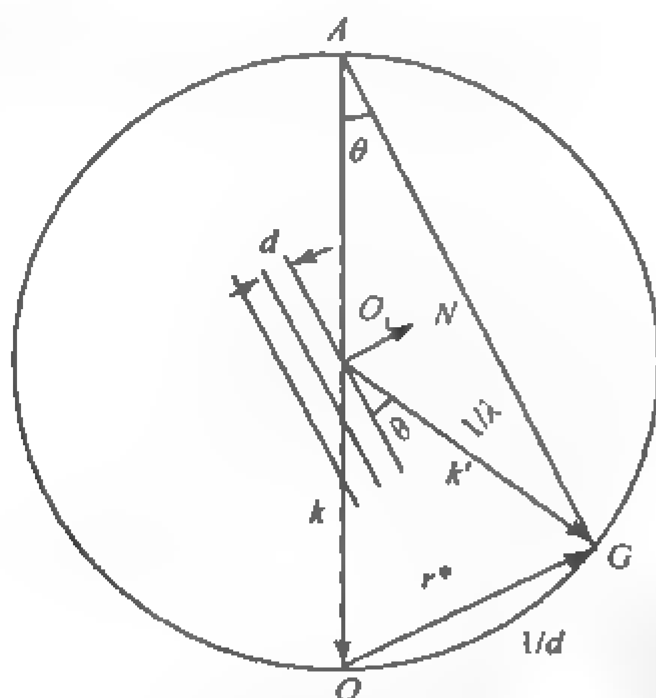


图14.32　反射球构图

在电子衍射情况下，电子波长很短，反射球半径相当大，所以反射球面可当做平面；同时透射电子显微镜所用的是薄膜试样，选区的长宽方向的尺寸经常是其厚度的100～2000倍，根据形状效应，它的倒易点阵的阵点是拉得很长的倒易杆，基于这两个原因，反映到荧光屏上的衍射斑点花样应当是晶体倒易点阵截面的放大图像。可以从两个方面来理解电子衍射花样：

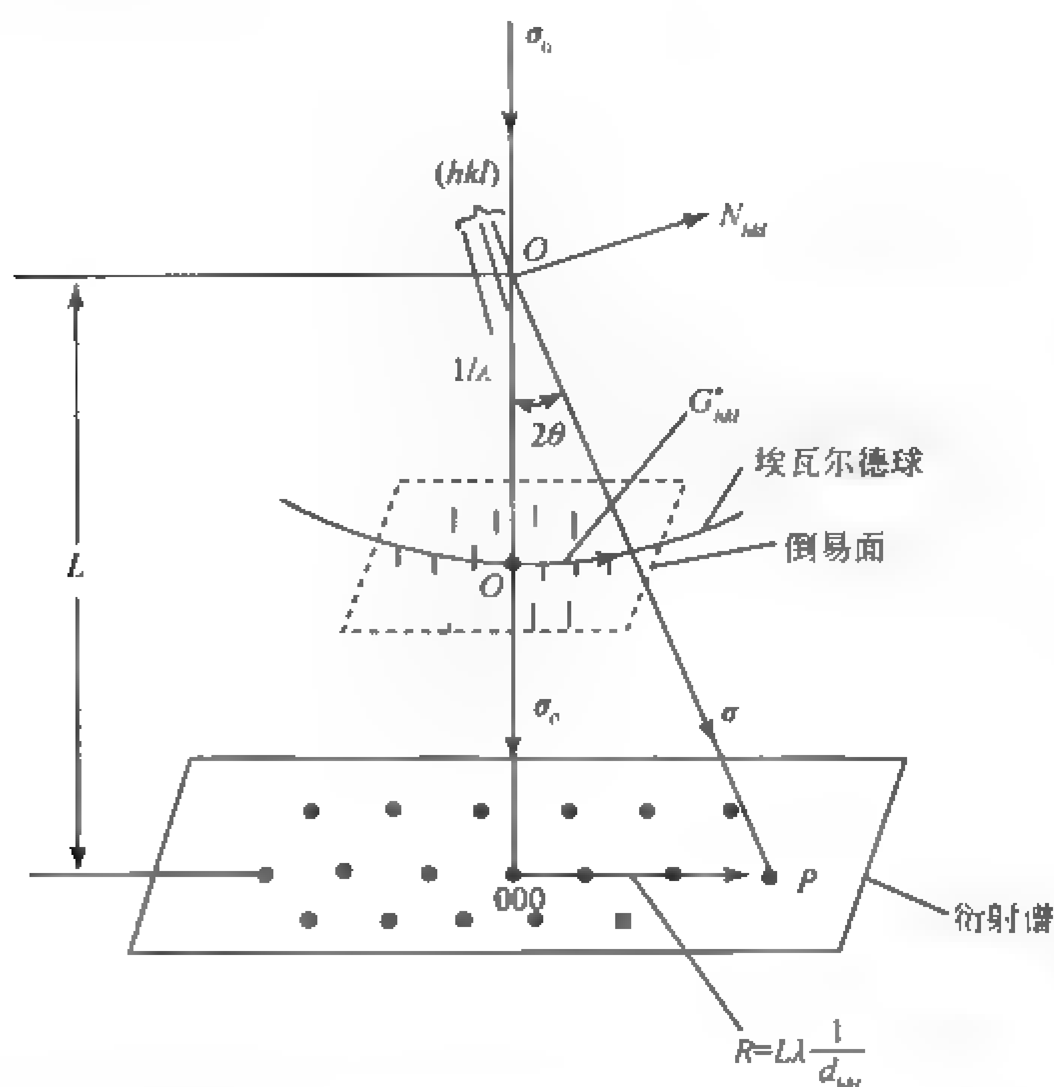


图 14.33　布拉格定律的埃瓦尔德球构图

(1) 整个的衍射谱提供了一个倒易平面 $(uvw)^*$，从入射的中心斑点到其他衍射斑的矢径也相应地反映了属于这个倒易面上的倒易矢量的大小和分布。例如图中的 R_{hkl}就是倒易矢量 G_{hkl}^*的放大像。

(2) 整个衍射谱提供了一个参加衍射的晶带，它显然对应于 (uvw) 倒易面 $(uvw)^*$，属于这个晶带的有一组晶面。每个倒易矢量都对应一个与它垂直的晶面，例如，G_{hkl}^*或 $(hkl)^*$对应于晶面 (hkl)。这样的晶面 $h_ik_il_i$ 共交于一条直线，即各个平面 (uvw) 所属晶带的晶带轴。因此，上述从正空间或者从倒易空间两种角度来理解是一致的。同时还可以看出，这些倒易矢量与晶带轴互相垂直，这些晶面当然也和倒易面垂直。

2) 相机常数的测定

在电子衍射图中，R 为透射斑到衍射斑的距离，L 为样品到底片的距离，如图 14.33 所示。根据几何学可以证明如下结果：

$$L\lambda = Rd_{hkl}$$

这就是电子衍射几何分析的基本关系式。L、λ 的数值由衍射实验条件来确定。$L\lambda$ 在一定的加速电压和透镜电流下是一个常量，一般称做相机常量或衍射常量，

它的单位为 mm · nm。电子衍射图是一个二维倒易点阵的投影，它代表倒易点阵的二维截面。由于

$$R = L\lambda/d_{hkl}$$

所以从另一种意义上讲，电子衍射图是一个放大了的二维倒易点阵，相机常数 $L\lambda$ 是其放大倍数。测定相机常量的方法有内标法和外标法。

3.4.3 电子衍射谱的特点及标定

电子衍射谱具有以下特点：

(1) 晶体的结构信息和组织图像可以一一对应。

(2) 适于分析微区和微相的晶体结构，其范围的直径可小于 50 nm，甚至小于 10 nm。

(3) 由于电子散射强度比 X 射线高 10^4 倍，拍照电子衍射谱的曝光时间只需几秒，操作方便。

(4) 易于测定晶体间的位相、晶体的精确取向、晶体中的超点阵和长周期，测定双晶、位错和层错的特征参数等。

(5) 电子衍射谱本身是晶体倒易点阵的二维截面图像，底片上任意斑点到透射斑点的距离与相应晶面的面间距成正比。一般来说，衍射物质的单胞常数大，斑点密而多；反之，单胞参数小，斑点疏而少。此外，衍射面准确处于布拉格位置时，斑点较强；略偏离布拉格位置时，斑点较弱。

(6) 衍射斑点的精细结构是衍射晶体形状效应的反映。因此，电子衍射斑的形状能直接反映晶体形状、塑变、缺陷和应力场的特征。

电子衍射谱的标定可分为下列三种情况：

(1) 衍射物质的晶体结构已知，要求标定衍射谱认定确属该物质。在这种情况下，电子衍射谱的标定可根据已知晶体的结构常数，先计算出倒易点阵方向指数 [hkl] 在一定范围内的所有 [hkl]* 的长度及它们之间的夹角，从中选择若干对与电子衍射实验结果相符的距透射斑点最近且不在同一个方向上的两个衍射斑点的指数 h_1、k_1、l_1 及 h_2、k_2、l_2，由此进一步确定晶带轴 [uvw]。

(2) 衍射物质的晶体结构虽然未知，但却属于一定的范畴，要求标定衍射谱，确定属于此范畴中的哪一种，这种情况下电子衍射谱的标定方法与第一种情况相同，也是利用已知晶体的尝试法进行标定，只不过是一种晶体一种晶体的试算，直到把所有可能出现的晶体试一遍，列出所有与实验相符的标定结果。

(3) 在晶体结构未知的情况下，电子衍射谱的标定可利用“双倾台系统倾转法”和“三维倒易点阵的几何重构法”来确定未知晶体的三维点阵参数，同时标定电子衍射谱中衍射斑点的指数。

3.5 透射电子显微分析与 X 射线分析的特点对比

透射电子显微分析已广泛应用于微晶体和超微晶体结构分析，有着许多优点，是微区研究的重要方法。与 X 射线晶体结构分析相比有许多不同的特点，它们各有优点，也有各自的局限性。两种方法相互补充就可以深入研究许多重要的微区晶体结构晶体化学课题。

1）负电性

电子束带负电荷，经过电磁场会发生偏转，通过调节磁透镜和扫描线圈等，可以改变电子束运动的轨迹和方向，使电子束聚焦。X 射线不带电荷，在磁场中也不偏转。

2）穿透试样的能力

电子束穿透试样能力差，透射电子显微镜工作条件要求高真空。为观察样品细节，必须将样品制成薄膜试样，厚度一般为 100 ~ 200 nm，有时要求薄到 10 nm以下。而 X 射线穿透能力很强，较厚的晶体（几毫米）也可以穿过。

3）射线的衍射能力

电子衍射能力是 X 射线衍射能力的 10^4 倍左右，拍摄电子衍射花样的时间只需几秒，而 X 射线衍射则需几小时曝光时间拍摄底片。电子衍射可研究许多超微结构现象。

4）波长及衍射特点

电子束的波长通过调节加速电压来选择大小，加速电压大于 100 kV 时，电子波长可短于 0.0037 nm。而 X 射线分析采用更换 X 射线光管来改变波长，不同 X 射线光管发射波长分别为：铜靶 CuK_α，0.1542 nm；铁靶 FeK_α，0.1937 nm；钼靶 MoK_α，0.0711 nm 等。

电子衍射时，电子的波长比 X 射线的波长短得多，因此电子衍射的衍射角很小，一般为 1° ~ 2°，而 X 射线衍射角一般在 10° ~ 60°。波长短，决定了电子衍射的几何特点，它使单晶的电子衍射谱变得和晶体倒易点阵的一个二维截面完全相似，这就使晶体几何关系的研究变得简单方便多了。

5）衍射方式

电子衍射有几种不同的方式，如电子衍射、微束衍射、会聚束衍射等。X 射线分析单晶法有不同的照相方式，可得到不同特点的图像，如回摆图、劳厄图、华盛堡图等，还包括全自动 X 射线单晶衍射仪法。

6）三维衍射数据的获得

电子衍射谱是二维倒易点阵，通过倾斜样品获得三维倒易点阵信息。X 射线分析可通过单晶照相法，分层求得倒易点阵；也可以用全自动四圆单晶衍射仪求

得三维空间晶体的 X 射线衍射数据。

7）微区成分分析和形貌观察

透射电子显微镜可以对微晶体进行形貌、成分及结构的综合分析，X 射线分析则需要用其他方法确定成分、观察形貌。

8）高分辨像

利用高分辨率的透射电子显微镜可以直接观察晶体点阵格子像、分子像、原子像等。X 射线晶体分析不具备这些特点，它尚不能直接观察图像和晶体结构。

9）晶体的精细结构

电子衍射可进行多晶、单晶分析，单晶的尺寸甚至可以小于 10 nm。所以说，透射电子显微镜研究的是精细结构，甚至是几纳米的局部结构特点。X 射线分析也可进行多晶和单晶分析，但单晶颗粒一般要求 0.05 ~ 0.2 mm，即 $5\times10^4 \sim 2\times10^5$ nm。X 射线结构分析是亿万个晶胞的平均结构特点。

10）制样要求及其他特点差异

透射电子显微镜的制样过程复杂困难，仪器操作要求也很苛刻，透射电子显微镜及电子衍射分析解析复杂，在晶体结构计算方法方面也显得不够成熟。透射电子显微镜诞生、应用仅仅只有 60 年历史，真正在微晶体结构研究方面的历史不过 30 多年，现已经取得了巨大成果，将来在各个科学领域更会取得重大突破。

X 射线分析在制样、操作方面都简单一些。X 射线分析在晶体结构计算方法方面已很成熟，在晶体化学晶体结构研究方面已取得重大成果。

4. 扫描电子显微分析

4.1　扫描电子显微镜的结构

扫描电子显微镜是把聚焦很细的电子束以扫描方式照射到样品的一个微区上，使样品产生各种不同物理信息，然后分别加以收集和处理，从而得出分析区域的微观形貌、成分和结构等物理信息的一种微观分析仪器。

扫描电子显微镜主要配有二次电子探测器、背散射电子探测器进行微形貌观察；常配有 X 射线波长色散谱仪、X 射线能量色散谱仪进行微区成分分析；有时配有透射附件、电子通道花样附件，进行结构方面的探索。扫描电子显微镜的分辨率好（2 ~ 6 nm），放大倍数高（$10 \sim 1.8\times10^5$ 倍），制样极为简单，所以广泛应用于各个学科领域。

图 14.34 为最新型号的 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜。

扫描电子显微镜主要由电子光学系统、信号检测放大系统、图像显示和记录系统、真空系统、电源系统等部分组成。

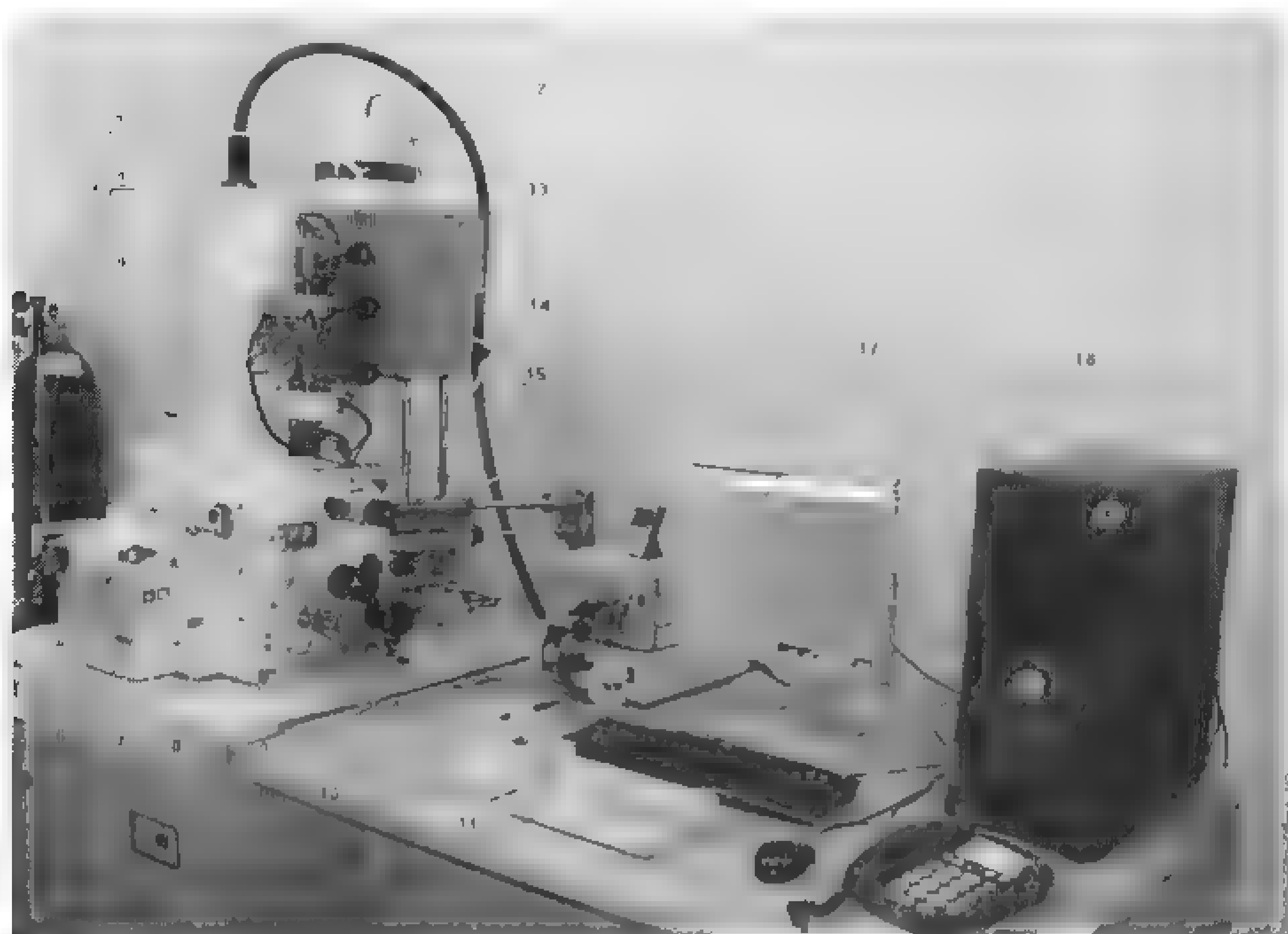


图 14.34　JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜

1. 镜筒（内有灯丝、电磁聚焦透镜、物镜及偏转线圈等）；2. 高纯氮气钢瓶；3. 送样杆；4. 样品交换室；5. 样品室；6. 样品交换控制面板；7. 观样开关；8. 样品方位控制旋钮；9. 五轴控制电动机及其稳压电源；10. 样品方位操控杆；11. 操作面板；12. 能谱（EDS）液氮罐；13. 离子泵（3 个）；14. 二次电子探测器（闪光探头）；15. 皮拉尼真空规；16. 彭宁真空计；17. 扫描图像显示屏；18. 主控电脑

4.1.1　电子光学系统

电子光学系统包括：电子枪、电磁透镜、光栏、扫描系统、消像散器、样品室等部件。

1）电子枪

常用普通热阴极电子枪由三级构成：第一级阴极为发叉式钨丝，加负高压后，灯丝发热而发射出热电子；第二级栅极，作用是改变栅极负偏压，将发射的电子束会聚起来，在阳极附近形成一束小交叉斑；第三级阳极，作用是通过高压电源在阴极与阳极之间形成加速电场，发射出一定能量的高速运动电子束。

还有六硼化镧（LaB_6）电子枪与普通热阴极三级电子枪都属于热发射电子枪。六硼化镧阴极电子枪性能好一些，但价格贵一些。

场发射电子枪属于冷发射电子枪，它是利用曲率半径很小的阴极尖端，在电场作用下发射电子的。这种电子枪能提供直径小、亮度高的电子束。

2）电磁透镜

扫描电子显微镜通常使用两个或三个电磁透镜，靠近电子枪的透镜叫做会聚透镜，主要用来调节轰击到样品上电子束的强度，以改变图像亮度和反差。而靠近样品的透镜叫物镜，物镜主要用来调节电子束斑直径并实现图像聚焦。

3）光栏

扫描电子显微镜的光栏主要有聚光镜光栏和物镜光栏，它们一般都是由钼或铂制成的圆孔膜片。聚光镜光栏的作用是挡掉由电子枪出来的、散射角度较大的电子或其他杂散电子，以降低噪声本底。物镜光栏是用来限制入射电子束在样品上的张开角（孔径角），以减少物镜球差，提高分辨本领并改变景深。

4）扫描系统

扫描系统的主要目的是使入射电子束在样品表面上扫描，同时阴极射线管电子束在荧光屏上也作同步扫描。改变入射电子束在样品表面扫描振幅，就可以在荧光屏上获得所需放大倍数的扫描像。除具有面扫描功能外，还可以进行线扫描。该系统由扫描信号发生器、放大控制器等以及相应的扫描线圈组成。

5）消像散器

当电磁透镜轴对称电磁场被破坏时就会产生像散。由于像散，电子束圆形交叉斑像会发生变形，交叉斑像会椭圆化。消像散器一般都在物镜的极靴上方，其作用是消除电子光学系统因污染原因引起的像散，提高图像质量和分辨率。

6）样品室

样品室位于物镜下面，室内安装有一个样品座，它可以使样品在 x，y，z 方向作适当调整，还可以倾斜和旋转。样品室装有二次电子、背散射电子探测器，还可以装 X 射线波长色散谱仪、X 射线能量色散谱仪以及光学显微镜等一些附件装置。

4.1.2　信号检测放大系统

此系统的作用是检测样品在入射电子作用下产生的物理信号，然后经视频放大作为显像系统的调制信号。大致可分为三类：①电子检测器，如二次电子、背散射电子、吸收电子探测器等；②X 射线探测器，如 X 射线波长、能量色散谱仪等；③阴极荧光检测器等。

4.1.3　图像显示和记录系统

此系统是把信号检测系统输出的调制信号转换为在阴极射线管荧光屏上显示的各种样品特征图像，以供观察、照相、记录。

4.1.4 真空系统

仪器工作时，为了防止电子与气体分子碰撞而造成散射损失，防止电子枪高压放电，延长灯丝寿命，防止样品污染，扫描电子显微镜的镜柱内必须保持高真空度，一般优于 1.33×10^{-3}Pa 的真空度，才能保证电子光学系统正常工作。一般仪器配有机械泵、油扩散泵等，使真空度满足工作要求。

4.1.5 电源系统

电源系统由稳压、稳流及安全保护电路所组成，提供扫描电子显微镜各种部件所需的稳定电源，这样才能保证扫描电子显微镜的各种图像质量和各测试数据结果可靠。

4.2 扫描电子显微镜成像原理

各种物理信息的成像原理各不相同，扫描电子显微镜成像过程与电视显像过程有许多相似之处。

4.2.1 成像原理

二次电子图像是扫描电子显微镜中应用最广泛、分辨本领最好的一种图像，以二次电子成像原理来说明扫描电子显微镜成像原理，见图 14.35。

电子枪发射出高能量的电子束，经会聚镜和物镜缩小聚焦后在样品表面形成一个直径细小、具有高能量高强度的电子束。在扫描线圈的磁场作用下，入射电子束在样品表面上作光栅式逐点扫描。由于样品凹凸不平，二次电子产额是不同的。采用二次电子探测器可将电子束激发产生的、向各方向发射的二次电子汇集起来，经闪烁体转变成光信号，再经光导管到达光电倍增管，使光信号又转变为电信号。电信号经视频放大器放大，送至显像管栅极，调制显像管的亮度，在荧光屏上便呈现一幅亮暗程度不同的二次电子像。由于采取同步扫描，保证了入射电子束的扫描和显像管中电子束的扫描同步，从而在时间和空间上保证了样品上物点与荧光屏上像点一一对应。一幅扫描电子像由近 100 万个像点构成，从而保证了图像的分辨率。

4.2.2 分辨率

分辨率是指扫描电子显微镜的二次电子图像分辨本领。通常是在一定条件下拍摄的图像上测量两亮区之间的暗间隙宽度，然后除以总放大倍数，其最小值为分辨本领。影响扫描电子显微镜图像分辨率的主要因素有：

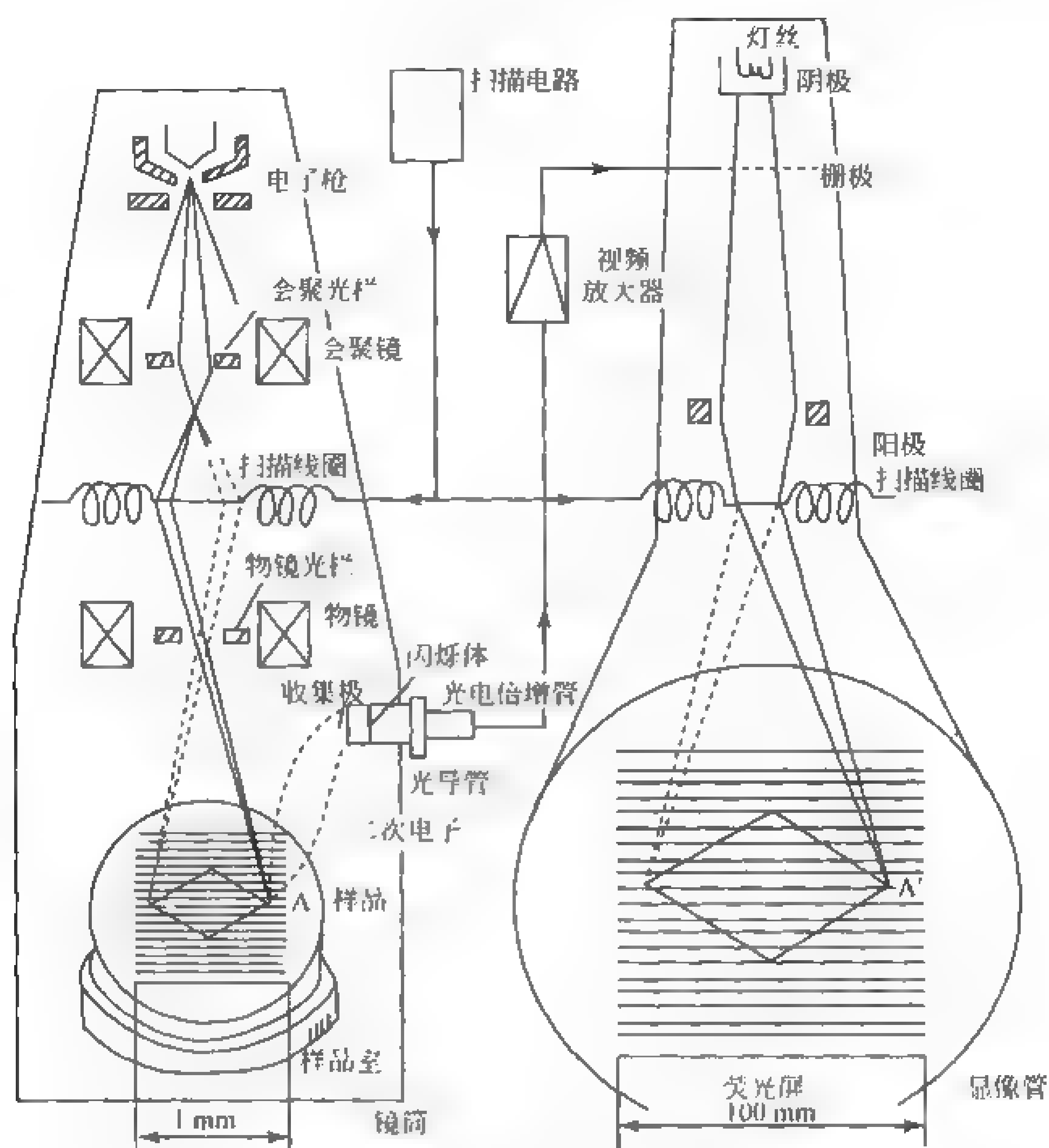


图 14.35 扫描电子显微镜成像过程示意图

(1) 扫描电子束斑直径(探针直径)。分辨本领大于(或等于)扫描电子束斑直径，取决于电子枪、电磁透镜、光栏孔径大小等。

(2) 分辨率受到电子枪类型的限制。热阴极三极电子枪的扫描电子显微镜的分辨率达到6 nm，六硼化镧阴极电子枪的扫描电子显微镜的分辨率可以达到4 nm，场发射电子枪的扫描电镜的分辨率可以达到3 nm。

(3) 分辨率与探针电流有关。探针电流与探针直径之间有着密切关系，探针电流加大，分辨率就会降低。

(4) 加速电压与分辨率也有关系。加速电压35 kV时，分辨率为6 nm；加速电压25 kV时，分辨率为10 nm；加速电压15 kV时，分辨率为15 nm。

(5) 背散射电子图像的分辨率低于二次电子图像分辨率。这与入射电子束

在样品中的扩散效应有关，背散射电子在样品中的扩散效应大于二次电子。

(6) 分辨率还受仪器电子光学性能、机械性能稳定性限制，还与放大率、扫描方式及照相条件有关。

4.2.3 放大倍数及有效放大倍数

放大倍数（M）定义为像与物大小之比。扫描电子显微镜的放大倍数定义为显像荧光屏边长与入射电子束在样品上扫描宽度之比，如荧光屏边长为 100mm，入射电子束在样品上扫描宽度为 10 mm ，则此时扫描电镜放大倍数为

$$M = \frac{100\ \text{mm}}{100\ \mu\text{m}} = \frac{100\,000\ \mu\text{m}}{100\ \mu\text{m}} = 1000$$

将样品细节放大到人眼看清楚的放大倍数称为有效放大倍数。如扫描电镜分辨本领为 6 nm，则有效放大倍数为

$$M_{有效} = \frac{人眼分辨本领}{仪器分辨本领} = \frac{0.2\ \text{mm}}{6\ \text{nm}} = \frac{2\times10^5\ \text{nm}}{6\ \text{nm}} \approx 33\,333$$

在实际工作中，为了操作者观察图像舒适、方便，细节常放大到1 mm 左右，所以有效放大倍数约为 10 万左右。扫描电子显微镜的放大倍数可达 18 ~ 20 万倍，高于 10 万倍为空放大倍数。

由于扫描电子束发散度 β 很小，所以扫描电子显微镜的景深是很好的，图像立体感强、图像清楚、层次分明。从图 14.36 可看出，

$$F_t = \frac{d_0}{\text{tg}\beta} \approx \frac{d_0}{\beta}$$

式中，d_0 为扫描像分辨率；F_t 为景深。

扫描电子显微镜的景深比光学显微镜大得多，所以它特别适用于粗糙表面的观察分析。

表 14.2 给出了在不同放大倍数下，扫描电子显微镜像分辨率和相应的景深值（$\beta = 1\times10^{-3}$弧度）。为了便于比较，也给出相应放大倍数下光学显镜的景深值。

表 14.2 扫描电子显微镜的像分辨率和相应的景深

放大倍数（M）	分辨率（d_0）/μm	扫描电子显微镜景深（F_t）/μm	光学显微镜景深（F_t）/μm
20	5	5000	5
100	1	1000	2
1000	0.1	100	0.7
5000	0.02	20	—
10000	0.01	10	—

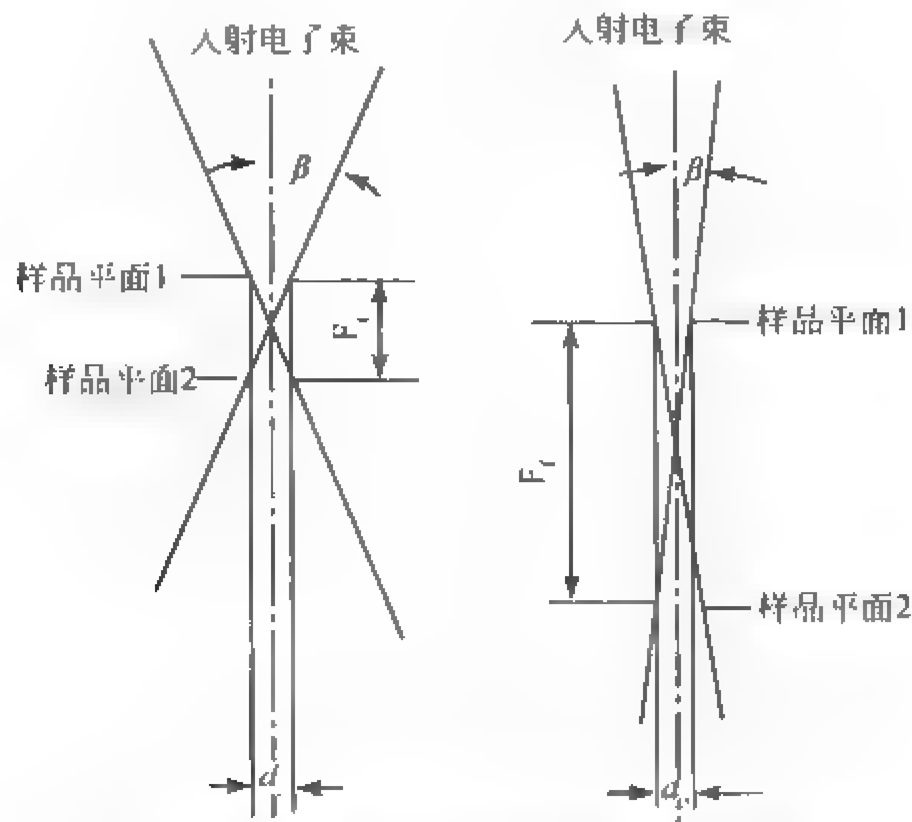


图 14 36 扫描电子显微镜的景深与电子发散度的关系

4.3 扫描电子显微镜的图像

通过检测和处理二次电子、背散射电子、吸收电子和 X 射线信息，可以获得表征样品形貌、元素分布等性质的扫描图像。

4.3.1 二次电子检测和二次电子像

二次电子是指入射电子束（一次）从样品表层 10 nm 左右深度激发出来的低能电子（二次，≤50 eV），如图 14.37 所示。根据电子能量的差别，可将二次电子与高能量的背散射电子分离开来。

二次电子探测器是用来检测和处理二次电子的附件，工作原理如图 14.38 所示，它由集电器（收集器）、闪烁器、光导管以及光电倍增管所组成。

集电器的作用好像一个静电屏障，可通过改变电压（－500～500 V）控制进入到探测器的二次电子数量。当集电器（收集器）处于正电位（一般为 250 V 或 500 V）时，样品表面由于入射电子的作用向各个方向发射低能二次电子，在收集器正电场作用下都被拉向收集器。而被散射电子能量高，电子运动方向几乎不受收集电场影响。二次电子经加速以后，闪烁体受激发而发光，电信号转变为光信号。再经光导管和光电倍增管，又使光信号转变为电信号放大输出。这就是二次电子检测的基本过程。

二次电子发射量主要决定于样品表面的起伏状况。当电子束垂直于样品表面入射时，发射二次电子量最小，见图 14.39（a）；随着电子束的倾斜或样品倾

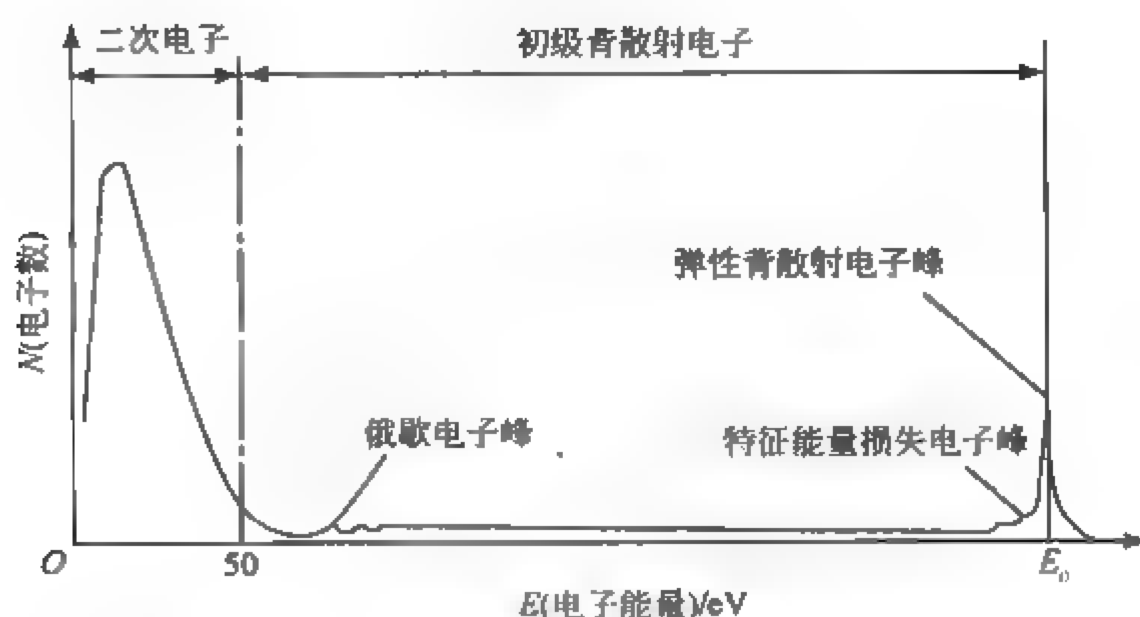


图 14.37　电子束作用下样品发射电子能谱

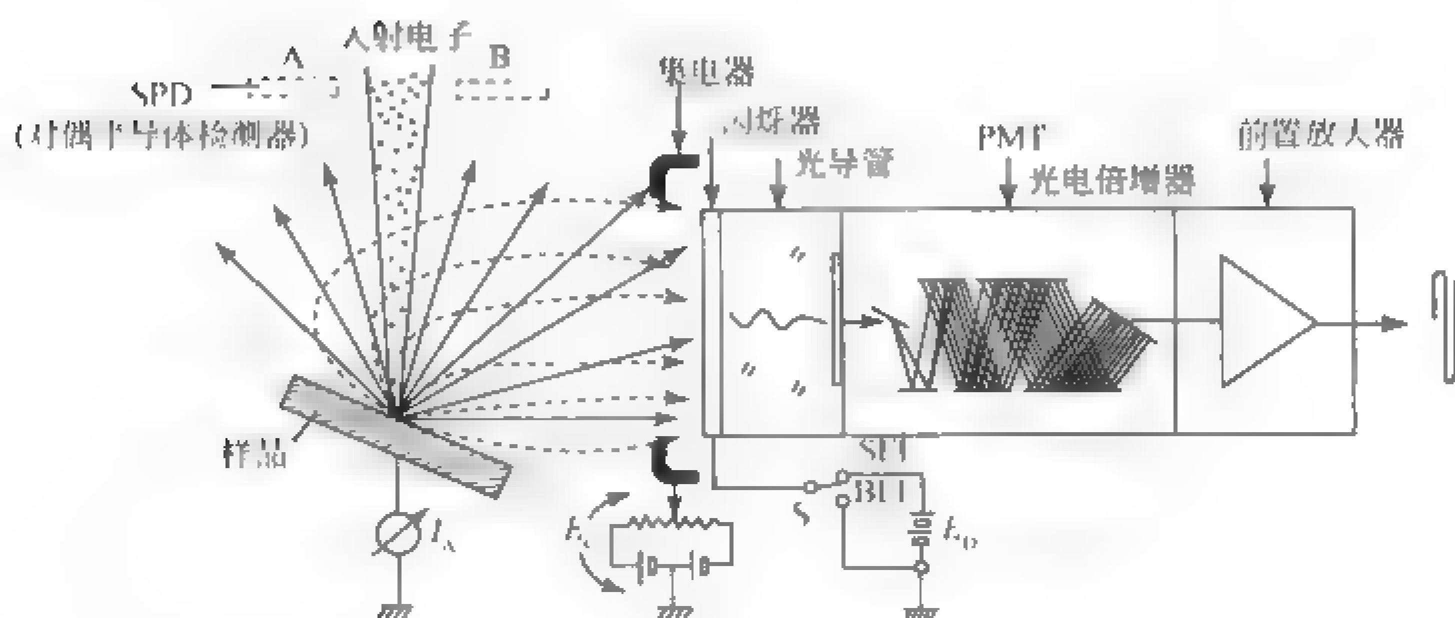


图 14.38　二次电子检测原理

斜，二次电子发射量就增加，见图 14.39（b）。图 14.39（c）说明了当入射电子束相对于样品平面法线的倾角为 θ 时，在深度 x 处产生的二次电子沿着距离样品表面最短距离 h（$=x\cos\theta$）前进，由于二次电子能量很小，如果 $x\cos\theta$ 太大，它们就不容易达到并离开样品表面。当 $\theta=0$ 时，$x\cos\theta=x$，此时样品表面与入射电子束垂直，二次电子发射量最小。二次电子发射的总量 I 可以表示为

$$I=K\cdot\frac{1}{\cos\theta}(K\text{ 为比例常数})$$

另外，二次电子发射量还与样品中元素的原子序数有关。原子序数高，产生自由电子的价电子会增多。喷镀金膜除了使样品导电外，还有一个目的就是使样品表面二次电子产额增加。

样品的不同几何外形对二次电子作用是不一样的，图 14.40 表示了几种几何

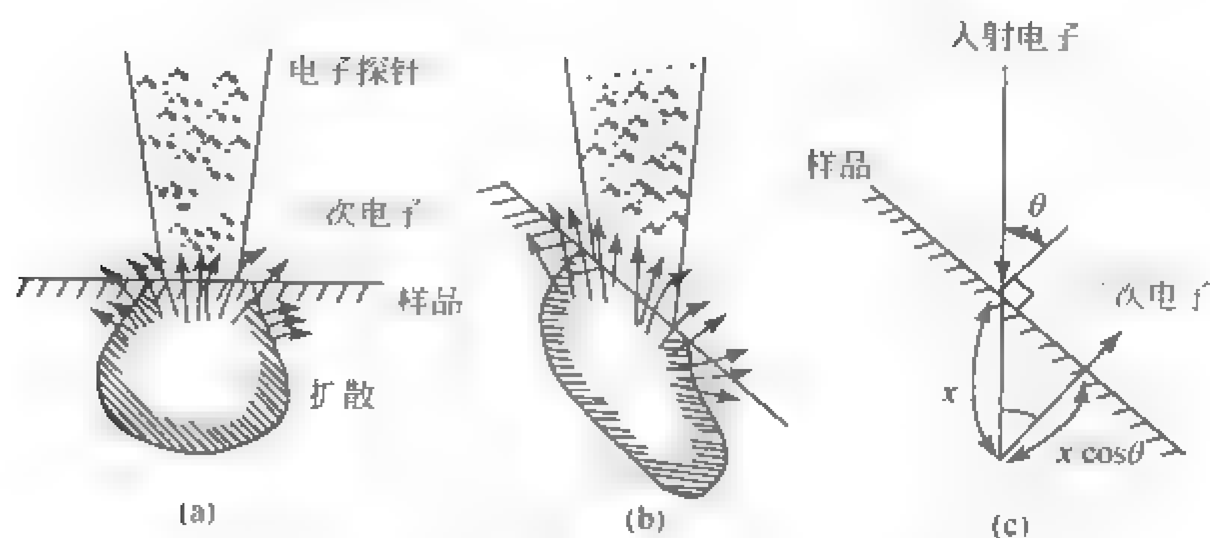


图 14.39 二次电子发射与样品倾斜角的关系

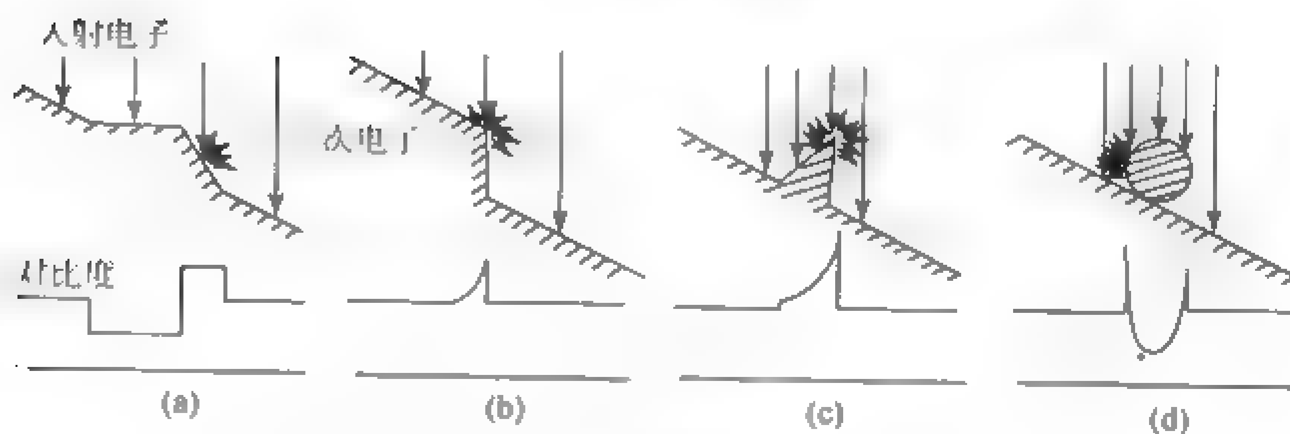


图 14.40 由样品的几何形状形成的对比度

形状形成的二次电子图像对比度特点。

4.3.2 背散射电子检测和背散射电子像

背散射电子信号有两种检测方法：

(1) 将二次电子检测器的收集器置于零电位，没有受到电场作用，二次电子和背散射电子将沿初始方向运动。进入检测器的背散射电子能量高，不经加速就可使闪烁体发光，而不经加速的二次电子不能使闪烁体发光。这样就达到检测背散射电子的目的，见图 14.38。

(2) 另一种背散射电子检测器称做对偶半导体（A，B）检测器，如图 14.41 (a) 所示，这种检测器置于物镜的极靴下，可以检测到大量的背散射电子信号。A、B 输出信号经运算器放大相加，可获得反应样品表面元素状况的背散射电子成分像；它们的输出信号经运算放大器相减，就能获得反应样品表面凹凸情况的形貌像，如图 14.41 (b) 所示。

在电子探针分析时，利用背散射电子成分像可以区分平坦样品的不同物相分布特点，准确地在不同物相上作电子探针分析。

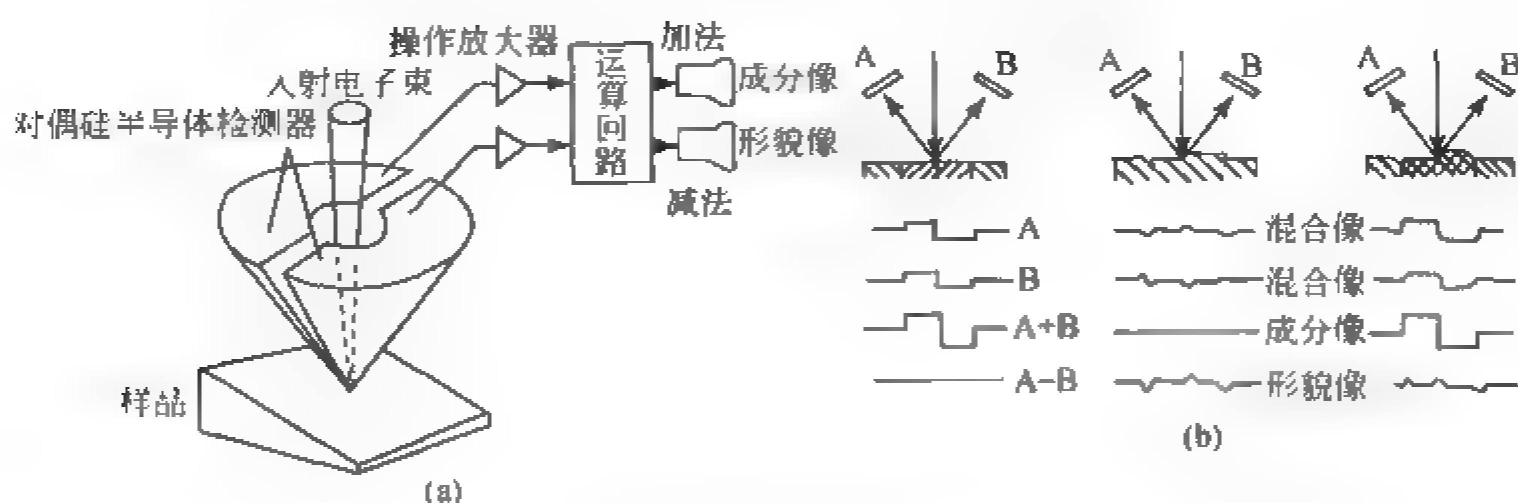


图 14.41 对偶硅半导体检测器信号处理

4.3.3 吸收电流检测和吸收电子像

吸收电流是指入射电子束照射样品时，残存在样品中的电子通过导线流向大地的电流。样品本身（检测器）将吸收电流放大，调显像管亮度便可得到吸收电流像，分辨率与电子线路信噪比有关，可以研究晶体管、集成电路 PN 结及晶体缺陷、杂质等现象。吸收电子像可以看成二次电子像和背散射电子像的负像。

4.4 扫描电子显微镜的样品制备

扫描电子显微镜制样方便、容易。扫描电子显微镜样品制备的要点：①样品要为干燥的固体，在真空条件下能保持稳定；②制样时每一个步骤都要严格防止样品被污染；③导电性好的样品可以保持原样形态，放进扫描电镜中观察；④不导电的样品表面一般镀上金属膜，使样品表面导电，消除电荷堆积现象，增加样品的二次电子发射率，提高图像衬度，减少入射电子对样品的照射损伤；⑤用 X 射线波长色散谱仪或能量色散谱仪进行样品元素分析时，应先进行样品磨平抛光，然后喷上一层碳膜；⑥样品室的规格是一定的，因此制备样品时，样品尺寸应该符合要求。

5. 扫描探针显微镜

扫描探针显微镜（scanning probe microscopy，SPM）是用一尖锐的传感器探针在样品表面扫描，来检测样品表面性质。

扫描探针显微镜第一个成员是扫描隧道显微镜（scanning tuning microscopy，STM），它是由 Gerd Binning（德国）和 Heinrich Rohrer（瑞士）于 1982 年发明的，两人因此获得了 1986 年的诺贝尔物理奖。由扫描隧道显微镜的工作原理得

到启发，人们制得一系列工作原理相类似的显微镜，如原子力显微镜（AFM）、磁力显微镜（MFM）、摩擦力显微镜（LFM）、静电力显微镜（EFM）等。

5.1　扫描隧道显微镜

5.1.1　扫描隧道显微镜的工作原理

扫描隧道显微镜的工作原理：当探针与样品表面间距小到纳米级时，传统观点认为，由于中间的空气将探针与样品表面隔开，探针与样品表面是不导电的；但量子力学认为，探针尖端的原子与样品表面的原子具有波动性，两者的波函数会发生重叠，因此探针与样品表面之间会产生电流，该电流称为隧道电流，见图 14.42。

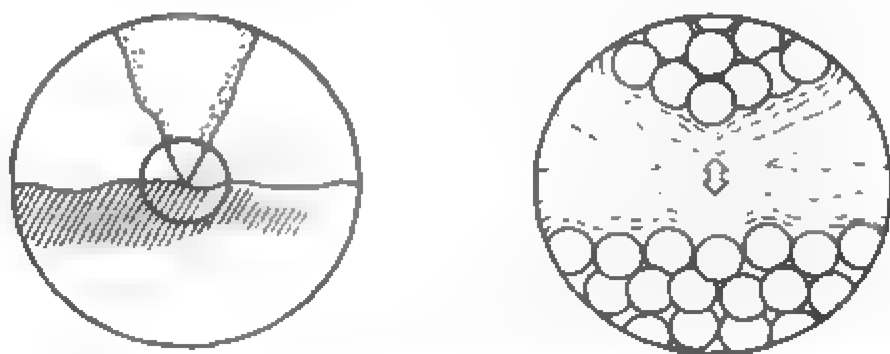


图 14.42　扫描探针与样品表面波函数重叠，产生隧道电流

1）恒流模式

隧道电流的强度大小直接与探针、样品表面之间的相对距离有关，可通过反馈回路控制保持隧道电流恒定不变，即探针与样品表面相对距离保持恒定，这时探针在平面内扫描时，会在轴方向上运动，反映了样品表面的高低起伏变化，见图 14.43（a）。

2）恒高模式

也可以使探针的绝对高度保持不变，那么探针与样品表面的相对距离就会改变，即隧道电流会改变，通过测量电流的变化来反映样品表面的高低起伏，这种扫描方式叫恒高模式，见图 14.43（b）。

人们从扫描隧道显微镜的工作原理得到启发，设计出探针与样品表面各种效应的检测方法，由此产生出一系列的扫描探针显微镜。如检测探针与表面的原子间排斥力的原子力显微镜（atomic force microscope，AFM）、检测探针与表面的磁力的磁力显微镜（magnetic force microscope，MFM）、检测探针与表面摩擦力的摩擦力显微镜（lateral force microscope，LFM）、检测探针与表面静电力的静电力显微镜（electrostatic force microscope，EFM）等，总称为扫描探针显微镜（SPM）。

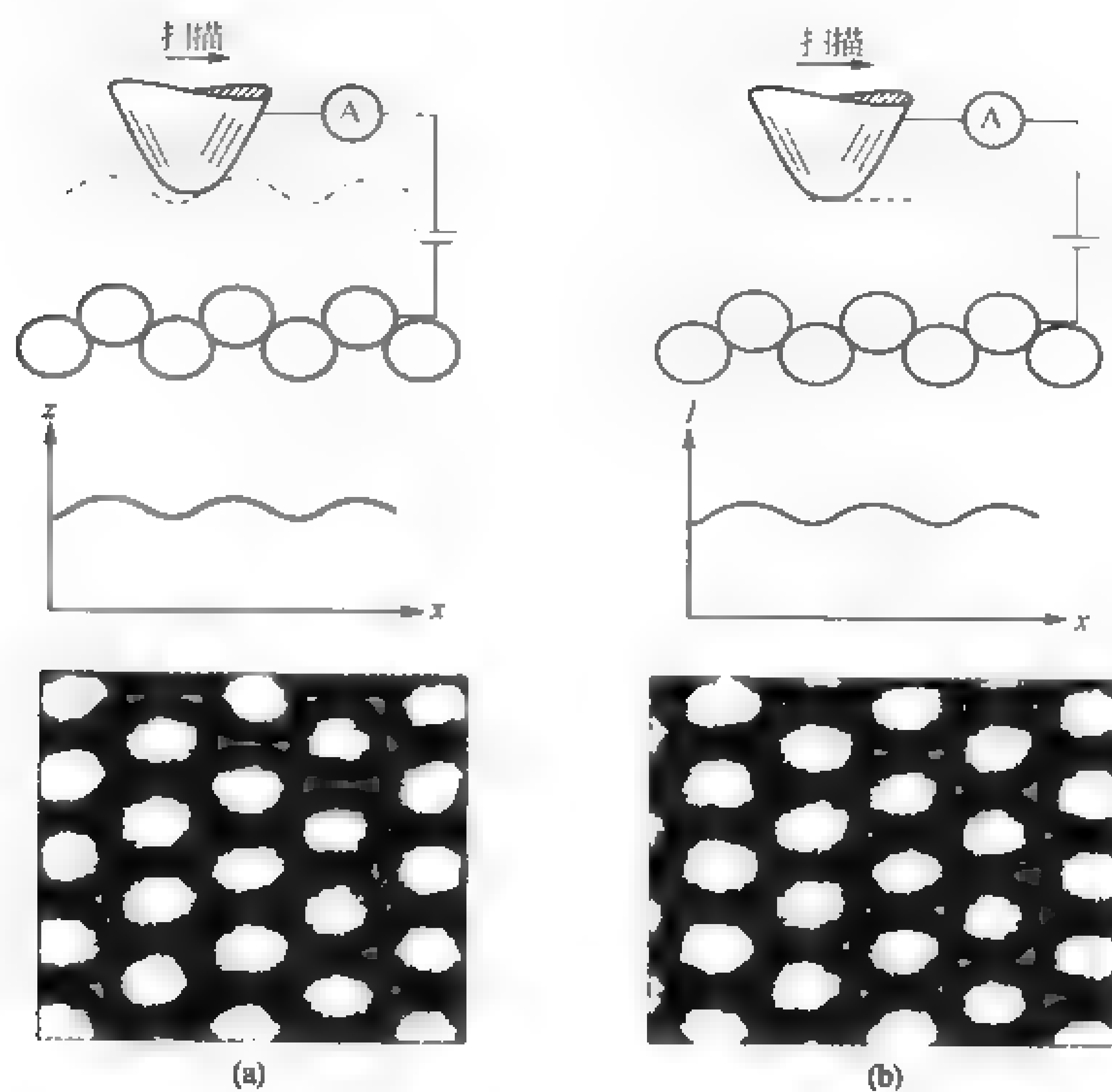


图 14.43 扫描隧道显微镜的工作模式

(a) 恒流模式：探针在 z 轴方向运动反映表面高低起伏；(b) 恒高模式：探针在 z 轴方向高度不变，但与样品表面相对距离及隧道电流会改变，测定隧道电流的强度反映表面高低起伏

5.1.2 扫描隧道显微镜的装置

扫描隧道显微镜的工作原理构思巧妙，但作为稳定运行的仪器设备来说，必须考虑更多因素，现代 STM 已采用了各种先进技术，作为一种先进的表面形貌观测仪器被广泛应用。仪器主要包括以下几个基本组成部分：振动隔绝系统、机械传感系统、电子控制系统、探头（隧道针尖）及计算机控制系统。核心部件为探头，安装于 STM 主体箱内，电子控制系统用于产生隧道电流并维持其恒定，控制针尖扫描，计算机控制各个系统运动，收集、存储、处理、获得信息和图像，振动隔绝系统保证系统工作不受外界振动等干扰。整个仪器为一有机整体。

1）振动隔绝系统

由于 STM 工作时针尖与样品距离小于 1 nm，任何振动包括声波振动都会影响仪器稳定性，好的仪器应有良好的振动隔绝系统，由振动引起的隧道间距变化必须小于 0.001 nm。

隔绝振动的方法主要是提高仪器的固有频率和使用振动阻尼系统，常用的减震系统采用弹簧悬挂、磁性涡流阻尼及橡胶缓冲垫等综合措施防振减震。STM探头部分放置于由多层金属板叠置而成的平台上，每层金属板之间放置三个橡胶制成的小圆柱，平台由二级弹簧框架悬挂在金属屏蔽或真空间，在弹簧悬挂的二级框架底部有磁性涡流阻尼系统，振动所引起涡流会与磁场作用产生阻尼而减小悬挂系统振动。从理论上估算，估算的振动幅度将小于0.001 nm。

2）机械系统

STM的机械系统应满足STM扫描及调整针尖与样品距离等基本操作的要求：

（1）在x和y方向上的扫描范围至少为1 μm×1 μm，也可以根据要求选择更大的扫描范围，如10 μm×10 μm。

（2）在z方向的伸缩范围至少为1 mm，精度为1 nm。上述二项满足了仪器在三维方向精确移动、在所确定扫描范围内达到原子级分辨率的基本要求。

（3）在z方向机械调节精度要高于0.1 mm，机械调节范围应大于1 mm。保证了能快速方便地将样品和针尖的距离调至能产生隧道电流的距离，在调节过程中不会与样品直接接触，同时不影响更换样品针尖及处理样品。

除以上三项条件外，仪器应具有较大的扫描范围，又能在原子级分辨率水平上对于样品的特定区域进行精细扫描，是通过更换不同控制器来做到这一点的。

3）隧道针尖

隧道针尖是STM技术关键之一。针尖的大小、形状及其他物理、化学性质直接与STM的图像分辨率、图像形状及测定的电子态有关，从而决定着一台STM的最终质量及其使用。理想的针尖具有高的弯曲共振频率，尖端为一个稳定原子，针尖整体要求化学纯度极高，这样的针尖才能采集速度高、隧道电流稳定，比较容易获得清晰的原子级分辨率图像。

制备针尖多采用电化学腐蚀法及机械成型法，所用的金属多为钼和钨，也根据工作要求采用硅及碳化硅等材料。在加工中采用腐蚀、离子研磨等方法。相比较而言，钨针尖能满足刚性要求，在STM中广泛使用。但在空气或溶液中使用时，易形成氧化钨层，使用时应注意并设法除去。现在也有采用铂铱合金（如Pt 80%，Ir20%）丝作隧道针尖材料，既可保持较高刚性，又不易氧化，保证了隧道针尖的化学同一性，避免涉及系列势垒。

4）计算机系统

计算机系统在STM中的主要任务是仪器控制、数据采集、图像显示、处理以及存储等。在现代化的STM中，随着计算机技术的快速发展，STM的功能得到扩展，操作更为简便、快捷，图像更为直观。

计算机软件程序主要包括仪器操作、参数设置、仪器控制、数据采集和实时

显示、数据分析及图像处理以及文件管理等内容。

通过图像的后处理，可以获得原子级分辨率的三维图像。采用 STM 三维图像可以直观有效地表示材料表面，如各种晶体薄膜表面形貌，特别对一些复杂结构更是如此。

5.1.3 扫描隧道显微镜的特点

与其他表面分析仪器相比较，STM 具有以下特点：

（1）具有极高的分辨率，STM 在平行与垂直于样品表面两个方向上的分辨率可达 0.1 nm 和 0.01 nm，一般原子半径为 0.1 nm，利用 STM 可以直接观察分辨出单个原子。

（2）可以获得实空间中表面的三维图像，用于观察和研究各种表面结构：周期性的结构、表面动态过程（如表面扩散、表面迁移等）。

（3）可以直接观察单个原子层的局部表面结构，如表面缺陷及其运动、表面重构等，甚至直接观察到表面原子吸附、解吸等过程，而不再是体相或整个表面的宏观平均性质。

（4）可在真空、大气、常温、变温等各种环境条件下工作，还可放置于液相中。STM 对样品制备无特殊要求，观察过程不对样品造成损伤。因此，不仅适用于物理与化学过程，而且特别适用于生物样品及生物过程的观测。

（5）配合扫描隧道谱还可获得表面电子结构信息，如表面不同层次的态密度、表面电子阱、电荷密度、表面势垒变化和能隙结构等。

（6）利用 STM 针尖，可以对原子和分子进行操纵，甚至可以在表面上移走原子而构成图形。

从上述 STM 的特点可以看到，物质表面形貌的观测不再只是一个几何尺度的概念，而且具有能量的含义（如表面不同层次态密度、电子阱等），所观察的不仅是宏观尺度（如晶体生长台阶）的运动，而且可以观察到单个原子的吸附和运动；不仅只是客观地观察已经存在的形貌，而且可以借助于 STM 针尖去操纵原子和分子，从而为表面形貌的观察增添了许多新的内容，也为这项工作加入了无限的活力和发展的机遇，使得表面形貌从一门客观地观察和研究物质表面形态和状态的观测技术发展到可以采用工程学的构思，实现材料设计和制备的新技术。

当然，作为一种新意义上的科学技术，这项工作还只是一个开始，有许多新的材料、新的现象正等着我们去观测和发现，许多新领域的工作等待开拓。因此，这一方面确实大有作为。

5.2　原子力显微镜

5.2.1　原子力显微镜的工作原理

原子力显微镜是扫描探针显微镜大家族的重要成员，它在扫描隧道显微镜的基础上提高了一步，即不要求样品表面导电。

它的工作原理：将探针装在一弹性微悬臂的一端，微悬臂的另一端固定，当探针在样品表面扫描时，探针与表面之间的原子间排斥力会使微悬臂变形，因此微悬臂的变形可作为探针－样品相互作用力的直接量度，见图 14.44。

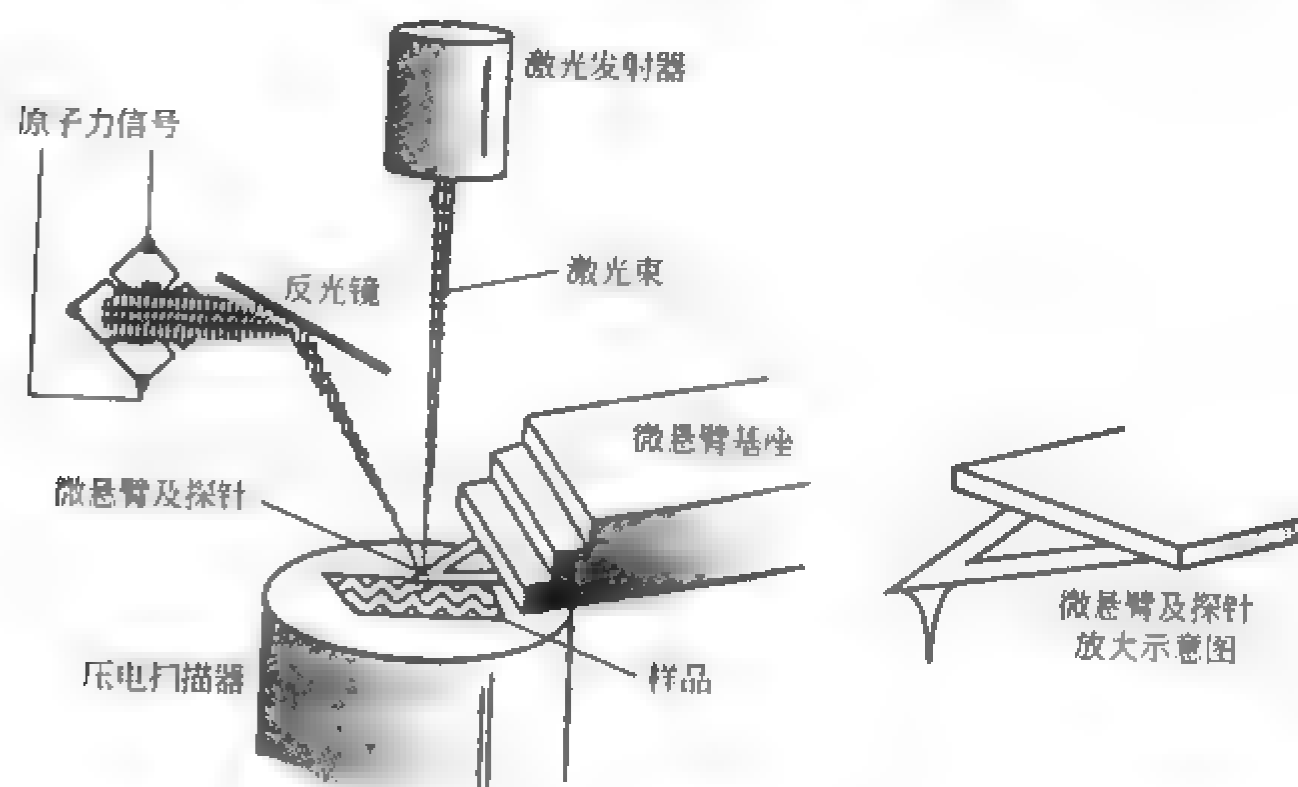


图 14.44　原子力显微镜的工作原理

一束激光经微悬臂背面反射到光电检测器，可精确测量微悬臂的微小变形，如小于 0.01 nm 的变形，用激光束将之反射到光电检测器后就变成了 3 ～ 10 nm 激光点位移，足以产生可测量的电位差。通过反馈系统使探针－样品表面作用力保持恒定，当探针在 xy 平面内扫描时，其 z 方向的运动就可反映样品表面形貌及其他表面结构。

AFM 有三种工作模式：接触模式、非接触模式和轻敲模式。

1）接触模式

接触模式是指探针直接接触样品表面，这里的“接触”是指探针与样品表面的距离小到它们之间的原子排斥力（或吸引力）能起作用。该模式分辨率高，但容易损坏样品表面且造成图像失真，这是因为探针尖在样品表面的拖刮运动会使样品受到污染和损伤，并在样品与探针之间产生黏滞力，在所获图像中加入原

来不应该有的影像。

2）非接触模式

非接触模式是指探针离样品表面有一定距离，这时微悬臂由压电陶瓷器件产生高频振动，频率接近其固有振动频率，针尖与样品间的相互作用力对其距离的变化将会直接影响到微悬臂的振动频率及振幅，用光学方法测量振幅的变化就可得知探针与样品表面作用力的变化，即可测得样品表面结构、形貌等。非接触模式确实可以很好地解决黏滞力及样品表面损伤的问题，但由于探针与样品表面的作用力太小，且还可能受样品表面吸附层的表面张力的影响，其分辨率不高，有时还会因表面张力干涉而造成数据畸变。在实际工作中，由于探针尖很容易被表面的黏滞力所捕获，非接触模式的操作也较为困难。因此，非接触模式目前基本上未被采用。

3）轻敲模式

轻敲模式则是新近发明的一种较为先进的模式，探针在样品表面上以接近微悬臂固有频率垂直振动，交替地让针尖与样品表面“接触”和“抬高”，这种交替通常每秒$5\times10^{4}\sim5\times10^{5}$次，针尖与样品接触可提高分辨率，针尖抬高离开样品表面可避免在表面形成拖刮。这一模式也是利用压电晶体（或陶瓷）通过微悬臂振动实现的。它结合了上述两种模式的优点，既不损坏样品表面，又有较高的分辨率。

AFM 横向分辨率可达 2 nm，纵向分辨率可达 0.01 nm，而且 AFM 对工作环境与样品制备的要求也很少，可在空气、溶液中工作。

5.2.2 原子力显微镜的装置

和 STM 一样，AFM 也由振动隔绝系统、机械系统、针尖系统、电子系统和计算机系统几个大的部分组成。其关键部分仍然是针尖系统，针尖感受的不是 STM 中直接的隧道电流，而是原子间的排斥力，因此由带针尖的力敏感元件和力敏感元件运动检测系统构成，其反馈电路也用于监控力敏感元件的运动。AFM 对于隔绝振动、样品逼近、扫描和反馈控制、计算机图像存储和处理显示系统等方面，可利用 STM 技术稍加改进，但力传感器上的微悬臂及其针尖是 AFM 所特有的，并且是技术成败的关键之处。

AFM 的微悬臂要求有相对低的力常数，即受到很小的力就能产生可检测到的位移。AFM 数据采集速度主要受微悬臂力学共振频率的限制，为了得到与 STM 相当的数据采集速度和成像带宽，要求微悬臂的共振频率大于 10 kHz。较快的采集速度也有利于减小热漂移的影响。如果扫描速度太快或微悬臂的共振频率太低，微悬臂的惯性会使得微悬臂上的针尖对表面陡峭的突起部位施加太大的力，

并且不能正确地反映出表面上凸下凹部位的真实斜率。对低弹性常数和高共振频率的要求可以通过减小力传感器的质量来满足。

对微悬臂横向刚性的要求是要减小横向力的影响，因为在微悬臂上针尖与样品表面的摩擦力会引起微悬臂的横向完全，从而导致得到的图像失真。将微悬臂制成 V 形会提高横向刚性。当使用光学反射方法检测光在微悬臂上的反射时，如果微悬臂一端的线性平移量是一定的，那么臂长越短，微悬臂的弯曲角度就越大，因而检测器的灵敏性与微悬臂长成反比。如果采用隧道电流的方式来检测微悬臂的位移，微悬臂的背面必须要有金属电极；若采用光学方法检测，则要求微悬臂的背面有尽可能平滑的反光面。当光强足够高时，电介质（如 SiO_2 或 Si_3N_4）的表面能提供足够的反性。

如同在 STM 中一样，要使 AFM 达到较高的分辨率，AFM 的微悬臂上应有一个尽可能尖的针尖。对于观察粗糙的或弯曲的表面，保证力传感器与样品表面只有一个接触点也是很重要的。

综上所述，为了准确反映样品表面形貌和尽可能提高仪器的刚性，力传感器要满足以下几个要求：①低的力弹性常数；②高的力学共振频率；③高的横向刚性；④短的微悬臂长度；⑤传感器带有镜子或电极，能通过光学或隧道电流方法检测其动态位移；⑥带有一个尽可能尖的针尖。

第一台 AFM 使用的力传感器是在一片 0.8mm×0.25mm×0.025mm 的金箔上贴一块金刚石构成的，金箔作为微悬臂，而金箔一端的金刚石尖端作为针尖。对陶瓷（Al_2O_3）的观察表明，这台 AFM 的横向分辨率约 3 nm，而纵向分辨率小于 0.1 nm。1987 年，美国斯坦福大学采用微电子加工技术制成 V 形 SiO_2 微悬臂及针尖力传感器，这种力传感器没有外加的针尖，而是利用微悬臂的 V 形尖端作为针尖（微悬臂与样品表面构成大约 20°的夹角）。他们利用这种力传感器获得了石墨、二硫化钼和氮化硼表面的原子级分辨率图像。

也有人用电化学腐蚀的金属丝（Au，W）、金属箔（Au，W）、碳纤维、熔融石英纤维等制作 AFM 力传感器的微悬臂，有些也得到了很好的效果，但用微电子加工技术制作的 SiO_2 力传感器的重复性较好，故商品 AFM 都使用这种力传感器。

5.3　扫描隧道显微镜和原子力显微镜的应用

在过去的半个世纪中，已有许多表面分析技术问世，但各种技术都存在这样或那样的局限。SPM（包括 STM、AFM 等）是又一新型、先进的表面分析技术，它有原子级分辨率，且能在多种实验环境（真空、大气、溶液、低温等）下工作，还能操作原子等，以下介绍 STM、AFM 与其他表面分析技术不同的一些特

殊应用。

5.3.1 在表面结构测定中的应用

表面是材料和物质与外界接触及其机械或功能作用的主要部位。许多物理、化学过程都在表面首先发生，如晶体生长、氧化、防腐、润滑等。表面的形貌及各种表面缺陷，如台阶、位错、空位、扭折、吸附及表面的摩擦力、黏附性等都和材料的性质和应用有关系。

在STM问世之前，人们很难采用各种微观粒子束在纳米乃至原子尺度上广泛研究材料的表面性质，表面科学的发展及表面科学的指导作用都受到限制。

由于STM能在原子尺寸度上显示材料表面，故利用STM能够揭示表面原子的长程有序，又能揭示表面上小于单个原子空位缺陷。

1983年，STM的发明者Binning和Rohrer首次发表Si（111）面7×7原子图像的例子，如图14.45所示。

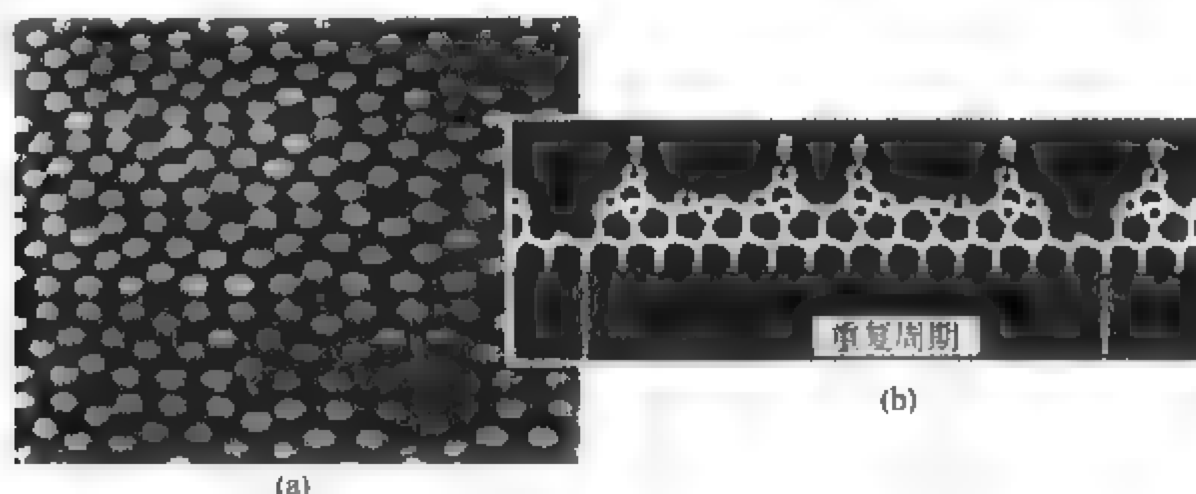


图14.45 Si（111）面7×7的重构图像
（a）表面图像；（b）剖面模型图示

由于硅单晶在微电子学中的重要地位一直受到人们的重视，而硅表面又是微电子器件和加工特别重视的研究对象。在微电子器件及微电子加工越来越向小型化、复合化方向发展的情况下更是如此，而Si的（111）面又是硅单晶最重要的表面之一。从能量观点来看，表面原子为了降低能量往往不能采取晶体内的格位，而要重新排列（重构）或移位（弛豫），使表面原子的周期发生变化，在Si（111）表面，重构使表面晶格的周期在两个基本方向上都是体内周期的7倍，也就是说，Si（111）面7×7重构表面的元胞是体内元胞的49倍。

这一事实在20世纪60年代已经用低能电子衍射（LEED）发现了，但是在以后的20多年中，由于没有原子分辨率的设备，一直没有对这一复杂的重构表面原子结构有更清楚的了解。在STM发明以后，这一图像被清楚地显示了。Si

(111) 面 7×7 的重构图像成为 STM 发展史上的一个里程碑，由此，许多半导体材料的表面重构都被观察和研究，如 Ge（111）面为 43×43 重构，In 和 Ge（111）面形成的复杂重构的一个元胞由 3 个小块组成，而每个小块又含有 10 个左右的呈六角排列的小块等特征。

5.3.2 在纳米材料方面的应用

由于 SPM 是以纳米和原子尺度的分辨率来显示样品的图像，因此，在纳米材料的研究方面，SPM 有其广泛的应用和优势。材料是人类赖以生存和发展的物质基础，新材料的开发和应用是当前国际上非常热门的一大研究方向，有机材料由于其优良的性能和广泛的应用前景，越来越受到各行各业的重视。构成有机体的主要元素是碳。在过去，人们认为碳存在着三种同素异形体，即金刚石、石墨和无定形碳。一直到 1985 年，又发现了一种新的碳的同素异形体，即由共价的碳原子组成笼状结构，又称足球烯，即 C_{60}。由于它特殊的结构和性质，在超导、纳米化学、高分子、催化剂、润滑剂、光电开关元件等领域均具有非常诱人的应用前景，成为从多学科角度进行研究的重要材料。

近年来，由于纳米科学的发展，材料低维化的趋向越来越明显。1990 年，美国科学家首次获得了在真空及大气环境下 C_{60} 分子的扫描隧道显微镜（STM）图像，所用样品为 C_{60} 粉末，真空升华至基底上进行观察。量子点、量子线等也引起人们的重视和研究。

1997 年，又报道了作为分子量子线的碳纳米管。碳纳米管具有许多特殊的性质。在多壁碳纳米管中，各碳管间呈现出共轴形式，它们的电学性质在不同壁层数的碳纳米管间相差甚大。而对于单壁碳纳米管而言，由于高度对称性结构，人们预言其具有金属性，而且它们的分子波函数能扩展到纳米管的整体。

可以用 AFM 对碳纳米管进行成像并测得其管长约为 3 mm，直径约为 1 nm，并且可以将碳纳米管的两端与两根 Pt 电极接触，在这之间施加一偏压（U_{bias}）。另外再用第三个电极施加一个门电压（U_{gate}）用以改变纳米碳管的静电势。然后，在纳米碳管上施加不同的偏压和门电压，测得其电压－电压曲线，从这些曲线可以分析和获得能隙准周期性遏制情况。AFM 在碳纳米管的库仑电荷以及碳纳米管的静电势随门电压的准确“调制”等许多方面，均具有重要意义的研究和开创性的工作。

参考文献

陈纲，廖理几.1992. 晶体物理学基础［M］. 北京：科学出版社.

陈敬中.1996 准晶结构及对称新理论［M］. 武汉：华中理工大学出版社.

陈敬中.2001 现代晶体化学［M］. 北京：高等教育出版社.

陈敬中，等. 2001. 尼日利亚石－塔菲石－黑铝镁铁矿及相关系列矿物的晶体结构构筑原理［J］. 矿物学报，(1)：19-26.

陈敬中，刘剑洪.2006. 纳米材料科学导论［M］. 北京：高等教育出版社.

陈敬中，张汉凯.1997. 硅酸盐矿物中准周期非周期结构初步研究［M］. 武汉：中国地质大学出版社.

陈世朴，王永瑞 1987. 金属电子显微分析［M］. 北京：机械工业出版社.

陈小明，蔡继文.2007. 单晶结构分析原理与实践［M］. 北京：科学出版社.

方奇，于文涛.2002. 晶体学原理［M］ 北京：国防工业出版社.

冯端，师昌绪，刘治国.2001. 材料科学导论［M］. 北京：化学工业出版社.

郭建云，郑广，何开华，等.2008. Al、Mg掺杂GaN电子结构及光学性质的第一性原理研究［J］. 物理学报，(6)：3740-3746.

郭可信，叶恒强，吴玉琨.1983. 电子衍射图在晶体学中的应用［M］. 北京：科学出版社.

洪茂椿，陈荣，梁文平.2005. 21世纪的无机化学［M］. 北京：科学出版社.

冷思伟，吴刚，辛明红，等. 2004. 以二茂铁二羧酸为配体的锌配位聚合物［Zn (Py)$_2$L]$_n$的合成与晶体结构［J］. 高等学校化学学报，25 (5)：817.

［德］利鲍 F.1989. 硅酸盐结构化学［M］. 席耀忠，译. 北京：中国建筑工业出版社.

龙光芝，陈瀛，陈敬中. 2005. 准晶体中十二方晶系点群的对称性与矩阵表示［J］. 华中师范大学学报（自然科学版），(3)：320-324.

龙光芝，陈瀛，陈敬中.2006a. 晶体学与准晶体学点群的母子群关系［J］. 物理学报，(6)：2838-2845.

龙光芝，陈瀛，陈敬中. 2006b. 准晶体中八方晶系点群的对称性与矩阵表示［J］. 大学物理，25 (3)：17-20.

龙光芝，高彦芳，陈瀛，等 2006. 准晶体中十方晶系点群的对称性与矩阵表示［J］. 华中师范大学学报（自然科学版），40 (3)：347-351.

龙光芝，尚飞，陈瀛，等. 2004. 五方准晶系的对称性与矩阵表示［J］. 地球科学，29 (Suppl)：41-45.

陆洪文，费奔. 2004a. 二维准格点阵的算术结构［J］. 同济大学学报（自然科学版），32：1100-1102.

陆洪文，费奔.2004b. 二维准晶准周期结构的算术理论［J］. 自然科学进展，14：1322-1324.

马哲生，施倪承. 1995. X射线晶体学［M］. 武汉：中国地质大学出版社.

马中骐.2001. 物理学中的群论［M］. 北京：科学出版社.

宁桂玲，仲剑初.2007. 高等无机化学合成［M］ 上海：华东理工大学出版社.

潘兆橹.1994. 结晶学及矿物学（上、下册）[M]. 第3版. 北京：地质出版社.
潘兆橹，彭志忠. 1957. 结晶学教程[M]. 北京：地质出版社.
彭志忠. 1992. 彭志忠论文选集[M]. 武汉：中国地质大学出版社.
彭志忠，王奎仁. 1963. 塔菲石的晶体结构[J]. 科学通报，(5)：70-71.
彭志忠，周公度，唐有祺. 1959. 葡萄石的晶体结构[J]. 科学通报，(8)：330-331.
唐有祺. 1957. 结晶化学[M]. 北京：高等教育出版社.
王濮，潘兆橹，翁玲宝，等. 1982，1984，1987. 系统矿物学（上、中、下册）[M]. 北京：地质出版社.
王仁卉，郭可信. 1990. 晶体学中的对称群[M]. 北京：科学出版社.
吴刚. 2002. 材料结构表征及应用[M]. 北京：化学工业出版社.
徐光宪，王祥云. 1987. 物质结构[M]. 第2版. 北京：高等教育出版社.
叶大年. 1988. 结构光性矿物学[M]. 北京：地质出版社.
袁爱华，沈小平，郁开北，等. 2003. 新型氰基桥联二维配位聚合物{[Fe(salen)]$_2$[Ni(CN)$_4$]}$_n$的合成、晶体结构和磁性质[J]. 化学学报，61(10)：1603-1607.
张金中，王中林，刘俊，等. 2005. 自组装纳米结构[M]. 曹茂盛，曹传宝，译. 北京：化学工业出版社.
张立德，牟季美. 2001. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京：科学出版社.
郑昌琼，冉均国. 2003. 新型固体无机材料[M]. 北京：科学出版社.
仲维卓. 人工晶体[M]. 1994. 北京：科学出版社.
周公度. 1992. 晶体结构的周期性和对称性[M]. 北京：高等教育出版社.
周公度，郭可信. 1999. 晶体和准晶体的衍射[M]. 北京：北京大学出版社.
朱静，叶恒强，王仁卉. 1987. 高空间分辨率分析电子显微学[M]. 北京：科学出版社.
朱龙观. 2007. 高等配位化学[M]. 上海：华东理工大学出版社.
Ahmadi T S, Wang Z L, Green T C, et al. 1996. Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles [J]. Science, 28: 1924-1926.
Alivisatos A P, 1996. Perspectives on the physical of semiconductor nanocrystals [J]. Journal of Physical Chemistry. B, 100: 13226-13239.
Berry L G, Mason B. 1983. Mineralogy, Concepts, Descriptions, Determinations [M]. 2nd edition. San Francisco: Freeman.
Braun P V, Osenar P, Stupp S I, 1996. Semiconducting superlattices templated by molecular assemblies [J]. Nature, 380: 325-328.
Brus L. 1991. Quantum crystallites and nonlinear optics [J]. Applied Physics Letters A, 53: 465-474.
Bu Xian-He, Chen Wei, Du Miao, et al. 2002. Chiral noninterpenetrated (10, 3)-A net in the crystal structure of Ag (I) and bisthioether [J]. Inorganic Chemistry, 41: 437-439
Chae H K, Siberio-Perez D Y, Kim J, et al. 2004. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals [J]. Nature, 427: 523-527.
Chen Liang, Wang Xian-Wen, Chen Jing-Zhong, et al. 2007. Crystal structures and stability of two

bipyridyl complexes of metal chloroacetates [J]. Zeitschrift fur Naturforschung B: Journal of Chemical Sciences, 62b: 1271-1276.

Chen Quan-Li, Chen Jing-Zhong, Wang Xian-Wen, and et al. 2009. Structure and magnetic properties of a single-strand helical cobalt (Ⅱ) coordination polymer [J]. Zeitschrift fur Naturforschung B: Journal of Chemical Sciences, 64b: 335-338.

Chen Ying, Peng Jue, Chen Jingzhong, et al. 2005. Stereographic projections of symmetry elements and single forms on quasicrystals [J]. Journal of China University of Geosciences. (1): 16-23.

Chen Ying, Wang Xian-Wen, Hu Bo, et al. 2007. Synthesis, characterization and crystal structure of a new linear trinuclear manganese (Ⅱ) complex, [Mn_3 (Ph CH = $CHCO_2$)$_6$ $(BPY)_2$] · H_2O (BPY = 2, 2- bipyridine) [J]. Journal of Coordination Chemistry, 22: 2401-2408

Chui S S Y, Lo S M-F, Charmant J P H, et al. 1999. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu_3 $(TMA)_2$ $(H_2O)_3$]$_n$ [J]. Science, 283: 1148.

Cleveland C L, Landman U, Schaaff T G, et al. 1997. Structural evolution of smaller gold nanocrystals: The truncated decahedral motif [J]. Physical Review Letters., 9: 1873-1876.

Collier C P, Saykally R J, Shiang J J, et al. 1997. Reversible tuning of silver quantum dot monolayers through the metal-insulator transition [J]. Science, 277: 1978-1981.

Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. 2002. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular. MOFs and their application in methane storage [J]. Science, 295: 469-472.

Evans O R, Xiong Ren-Gen, Wang Zhiyong, et al. 1999. Crystal engineering of acentric diamondoid metal -organic coordination networks [J]. Angewandte Chemie International Edition, 38 (4): 536-537.

Fendler J H, Meldrum F C. 1995. The colloid-chemical approach to nanostructured materials [J]. Advanced Materials, 7: 607-632.

Forster P M, Burbank A R, Livage C, et al. 2004. The role of temperature in the synthesis of hybrid inorganic-organic materials: The example of cobalt succinates [J]. Chemical Communications, 368-369.

Gao E Q, Yue Y F, Bai S Q, et al. 2004. From achiral ligands to chiral coordination polymers: Spontaneous resolution, weak ferromagnetism and topological Ferrimagnetism [J]. Journal of the American Chemical Society, 126: 1419-1429.

Gatteschi D, Sessoli R. 2003. Quantun tunnelling of magnetization and related phenomena in molecular materials [J]. Angewandte Chemie International Edition, 42: 268-297

Hahn T. 2002. International tables for crystallography, Volume A: Space-group symmetry [M]. 5th ed. Oxford, Great Britain: Alden Press.

Halder G J, Kepert C J, Moubaraki B, et al. 2002. Guest-dependent spin crossover in a nanoporous molecular framework material [J]. Science, 298: 1762-1765.

Hasenknopf Bernold, Lehn Jean-Marie, Boumediene Nedjia, et al. 1997. Self-assembly of tetra- and hexanuclear circular helicates [J]. Journal of the American Chemical Society, 119: 10956-10962.

Hoskins B F, Robson R. 1989. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked

rod-like segments [J]. Journal of the American Chemical Society, 111: 5962-5964.

Ino S, 1996. Epitaxial growth of metals on rocksalt faces cleaved in vacuum. II. Orientation and structure of gold particles formed in ultrahigh vacuum [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 21: 346-362.

Jin Hong-Yun, Chen Jing-Zhong, Wang Xian-Wen, et al. 2009. Solvothermal synthesis and crystal structure of a 18-membered macrocycle schiff base dinuclear copper (II) complex: $Cu_2(NO_3)_4(APTY)_4$ (APTY = 1, 5- dimethyl -2-phenyl-4-{[(1*E*) - pyridine-4-methylene]) amino} -1, 2-dihydro-3H pyrazol -3-one) [J]. Journal of Chemical Crystallography. 39: 182-185.

Kayoko Kasai, Masaru Aoyagi, Makoto Fujita. 2000. Flexible coordination networks with fluorinated backbones. Remarkable ability for induced-fit enclathration of organic molecules [J]. Journal of the American Chemical Society, 122: 2140-2141.

Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. 1999. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. Nature, 402: 276-279.

Mishra A, Wernsdorfer W, Abboud K A, et al. 2004 Initial observation of magnetization hysteresis and quantum tunneling in mixed manganese -lanthanide single-molecule magnets [J]. Journal of the American Chemical Society, 126: 15648-15649.

Muller A. 2003. The beauty of symmetry [J]. Science, 300: 749-750.

Nuzzo R G, Allara D L. 1983. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces [J]. Journal of the American Chemical Society, 105: 4481-4483.

Oh M, Carpenter G B, Sweigart D A. 2004. Supramolecular metal-organometallic coordination networks based on quinonoid π-complexes [J]. Account of Chemistry Research, 37: 1-11.

Peng Jue, Chen Jingzhong, Luo Haosu, et al. 2004. Shear- mode piezoelectric properties of 0.69Pb $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-0.31$PbTiO_3$ single crystals [J]. Solid State Communications, 130: 53-57.

Peng Jue, Luo Haosu, He Tianhou, et al. 2005. Elastic, dielectric, and piezoelectric characterization of 0.70Pb $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-0.30 $PbTiO_3$ single crystals [J]. Materials Letters, 59: 640-643.

Peng Jue, Luo Haosu, Lin Di, et al. 2004. Orientation dependence of transverse piezoelectric properties of 0.70Pb $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-0.30Pb TiO_3 single crystals [J]. Applied Physics Letters, 85 (25): 6221-6223.

Petroski J M, Wang Z L, Green T C, et al. 1998. Kinetically controlled growth and shape formation mechanism of platinum nanoparticles [J]. Journal of Physical Chemistry, B102: 3316-3320.

Pileni M P. 1997 Nanosized particles made in colloidal assemblies [J]. Langmuir, 13: 3266-3276.

Prewitt T C. 1980. Reviews in mineralogy. Volume 7: Pyroxenes [M]. Washington D C: Mineralogical Society of America.

Rowsell J L C, Spencer E C, Eckert J, et al. 2005. Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework [J]. Science, 309: 1350-1354.

Schaaff T G, Knight G, Shafigullin M N, et al. 1998. Isolation and selected properties of a 10.4 kDa gold: Glutathione cluster compound [J]. Journal of Physical Chemistry B, 102: 10643-10646.

Seo J S, Whang D, Lee H, et al. 2000. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalyst [J]. Nature, 404: 982-986.

Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, et al. 1993. Magnetic bistability in a metal-ion cluster [J] Nature, 365: 141-143.

Shechtman D, Blech I, Gratias D, et al. 1984. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry [J]. Physical Review Letters, 53: 1951-1953.

Smith D J, Barry J C, Bursh L A, et al. 1986. Atomic resolution imaging of crystalline defects and surfaces [J]. JEOL NEWS, (24E): 1, 2-6.

Sun Y G, Xia Y N. 2002. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles [J] Science, 298: 2176-2179.

Veblen R D. 1981. Reviews in mineralogy (Volume 9A): Amphiboles and other hydrous pyriboles-mineralogy [M]. Washington D C: Mineralogical Society of America.

Wang Xian-Wen, Chen Fu-Ping, Chen Liang, et al. 2007a. Crystal structure and fluorescence properties of a new ternary binuclear complex: $Sm_2(C_3H_3O_2)_6(phen)_2$ [J]. Zeitschrift fur Naturforschung B: Journal of Chemical Sciences, 62b: 1267-1270.

Wang Xian-Wen, Chen Fu-Ping, Chen Liang, et al. 2007b. Crystal structures and fluorescent properties of two linear trinuclear zinc (II) complexes [J]. Journal of Molecular Structure, 842: 75-80

Wang Xian-Wen, Chen Jing-Zhong, Liu Jian-Hong. 2007a. Photoluminescent Zn (II) metal-organic frameworks built from tetrazole ligand: 2D four-connected regular honeycomb ($4^3 6^3$) -net [J]. Crystal Growth & Design, 7: 1227-1229.

Wang Xian-Wen, Chen Jing-Zhong, Liu Jian-Hong. 2007b. Structure and fluorescent properties of a chiral Cd (II) complex: Cd(bpy)(H_2O)($PhCH = CHCO_2$)$_2$ [J] Zeitschrift fur Naturforschung B: Journal of Chemical Sciences, 62b: 1139-1142.

Wang Xian-Wen, Chen Ying, Chen Jing-Zhong, et al. 2008. Structure and stability of a linear trinuclear cobalt (II) complex: $Co_3(PhCH = CHCO_2)_6(bpy)_2$ [J]. Zeitschrift fur Naturforschung B: Journal of Chemical Sciences, 63b: 129-133.

Wang Xian-Wen, Dong You-Ren, Zheng Yue-Qing, et al. 2007. A novel five-connected BN topological network Mn (II) cluster complex [J]. Crystal Growth & Design, 7: 613-615.

Wang Xian-Wen, Han Lei, Cai Tie-Jun, et al. A novel chiral doubly folded interpenetrating 3D metal-organic framework based on the flexible zwitterionic ligand [J]. Crystal Growth & Design, 2007, 7: 1027-1030.

Wang Xian-Wen, Li Xing, Chen Jing-Zhong, et al. 2008. Novel (3,4) - and (4,5) -connected lanthanide metal-organic frameworks [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 24: 98-105.

Wang Xian-Wen, Zheng Yue-Qing. 2007a. A dinuclear copper (Ⅱ) complex and a zigzag chain iron (Ⅱ) polymer based on the 4-antipyrine derived Schiff base ligands. The hydroxylation and redox occurred under the solvothermal conditions [J]. Inorganic Chemistry Communications, 10: 709-712

Wang Xian-Wen, Zheng Yue-Qing. 2007b. Synthesis, structure and magnetic properties of a new dinuclear Nickel (Ⅱ) complex: Ni2 (NO3) 4 (APTY) 4 (APTY =1, 5-dimethyl -2-phenyl-4-(((1E)-pyridine-4-ylmethylene) amino)-1, 2-dihydro-3H-pyrazol-3-one) [J]. Journal of Coordination Chemistry, 60: 763-769.

Wang Xin-Yi, Wang Lu, Wang Zhe-Ming, et al. 2006. Solvent-tuned azido-bridged Co^{2+} layers: Square, honeycomb, and kagome [J]. Journal of the American Chemical Society, 128: 674-675.

Wang Z L. 1998 Structural analysis of self-assembling nanocrystal superlattices [J]. Advanced Materials, 10: 13-30.

Wang Z L, Ahmadi T S, El-Sayed M A. 1997. Steps, ledges and kinks on the surfaces of platinum nanoparticles of different shapes [J]. Surface Science, 380, 302-310.

Wang Z L, Gao R P, Nikoobakht B, El-Sayed M. A. 2000. Surface reconstruction of the unstable {110} surface in gold nanorods [J], Journal of Physical Chemistry, 104: 5417-5420.

Wang Z L, Mohamed M, Link S, et al. 1999. Crystallographic facets and shapes of gold nanorods of different aspect ratios [J]. Surface Science, 440: 809-814.

Weller H. 1996. Self-organized superlattices of nanoparticles [J]. Angewandte Chemie International Edition, 35: 1079-1081.

Whetten R L, Khoury J T, Alvarez M M, et al. 1996. Nanocrystal gold molecules [J]. Advanced Materials, 8: 428-433.

Whetten R L, Shafigullin M N, Khoury J T, et al. 1999. Crystal structures of molecular gold nanocrystal arrays [J]. Account of Chemistry Research, 32: 397-406.

Yaghi O M, O' Keeffe M, Ockwig N W, et al. 2003. Reticular synthesis and the design of new materials [J]. Nature, 423: 705-714.

Yu Y Y, Chang S S, Lee C L, et al. 1997. Gold nanorods: Electrochemical synthesis and optical properties [J]. Journal of Physical Chemistry B, 101 (34): 6661-6664.

Zhang Z, Ye H Q, Kuo K H. 1985. A new icosahedral phase with $m\bar{3}5$ symmetry [J]. Philosophical Magazine A, 52: 49-52.

Zhu Long-Guan, Susumu Kitagawa, Hitoshi Miyasaka, et al. 2003. Syntheses and crystal structures of three one-dimensional copper (Ⅱ) complexes constructed by salicylate and 4, 4-bipyridine: Ladder, zig-zag, and linear polymeric assembly [J]. Inorganica Chimica Acta, 355: 121-126.

Zhu Long-Guan, Xiao Hong-Ping, Lu J Y. 2004. In-air structural transformation observed from the synthesis of a new mixed-ligand coordination polymer [J]. Inorganic Chemistry Communications, 7: 94-96.

Zou R Q, Sakurai H, Xu Q. 2006. Adsorption properties, and catalytic activity of 3D porous metal-organic fameworks composed of cubic building blocks and alkali-metal ions [J] Angewandte Chemie International Edition, 45: 2542.

“十一五”国家重点图书出版规划项目
现代化学基础丛书 20

现代晶体化学

Modern Crystal Chemistry

陈敬中 等 编著

科学出版社
北京

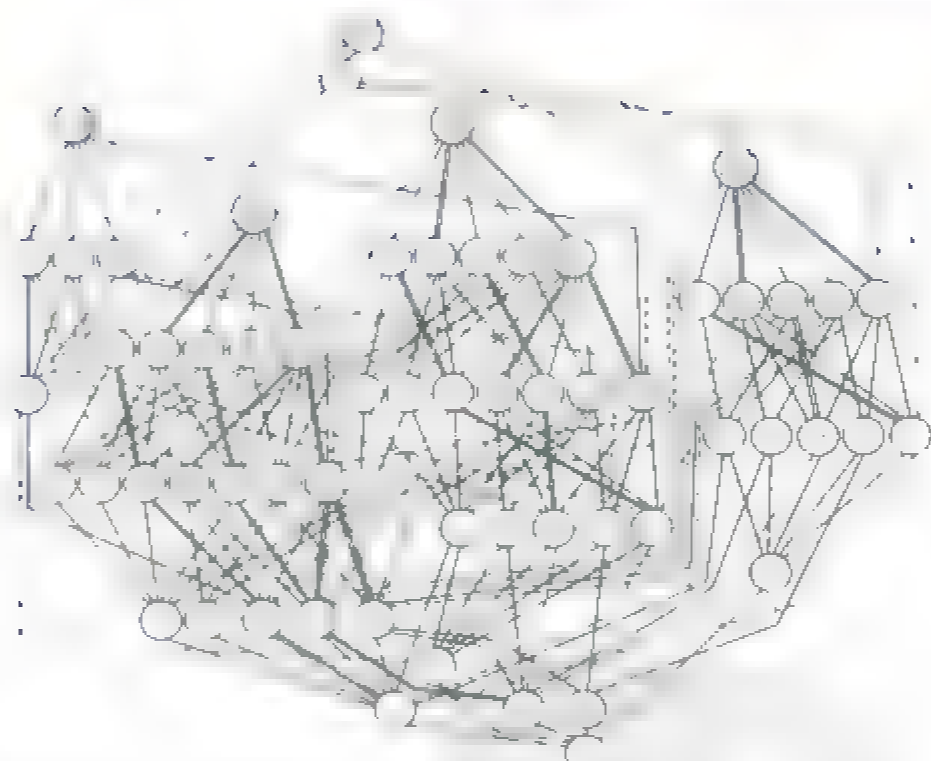
"十一五"国家重点图书出版规划项目

现代化学基础丛书 20

现代晶体化学

Modern Crystal Chemistry

陈敬中 等 编著





科学出版社

www.sciencep.com

(O-3887.0101)

现代化学基础丛书 20 **现代晶体化学**

- 晶体化学是多种学科专业的基础
- 本书在教育部推荐研究生教材的基础上，与时俱进修改完善而成
- 跟踪世界最新科研成果，总结学科新理论知识，反映学科前沿新成就
- 理论严谨，结构合理，文字精练，图件清楚，富有启发性

科学出版社·化学化工分社
电　话：010-64001053
E-mail:zhouqiaolong@mail.sciencep.com

销售建议：化学/无机化学

ISBN 978-7-03-027389-5



定 价：68.00 元

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的1687年作为近代科学的诞生日，仅300多年中，知识以正反馈效应快速增长：知识产生更多的知识，力量导致更大的力量。特别是20世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲，发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域中，化学与人类的日常生活关系最为密切，对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成DDT开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料，把农业生产推到了前所未有的高度，以致人们把20世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活，使材料科学成为了20世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到，化学虽然创造了大量人类需要的新物质，但是在许多场合中却未有效地利用资源，而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在21世纪开始之时，化学正在两个方向上迅速发展。一是在20世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展；二是全方位的“绿色化”，即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变，既满足人们的需求，又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状，科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主，介绍这些学科领域目前发展的重点和热点，并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物，希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

朱清时

《现代晶体化学》编写人员名单

（以姓氏拼音为序）

陈敬中　陈　瀛　宫斯宁

龙光芝　王贤文　夏　华

中国地质大学（武汉）研究生培养模式与教学改革项目
教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心项目
联合资助

前　　言

20 世纪是自然科学飞速发展的 100 年，物理学、化学、数学、生物学、地质学等基础学科的发展，促使现代测试分析技术进入高科技的新层次，使人们对复杂的物质世界有了更加深入的认识，对深层次物质结构理论和应用的研究成为重要学科领域。面向 21 世纪，大力培养各方面科学技术人才，是我国高等教育发展的重中之重。

为此，我们编写了《现代晶体化学——理论与方法》一书，并于 2001 年由教育部资助、高等教育出版社出版，教育部研究生工作办公室向全国高校、研究院所推荐此书为研究生教学用书。《现代晶体化学——理论与方法》出版以来，用于研究生和高年级本科生教学实践中，获得了很好的效果。

为及时反映现代科学技术发展的新成果，在原书的经典章节的基础上，对一些不太合理的章节进行了认真修改，形成了《现代晶体化学》一书。为了适应现代化建设对高层次晶体学、晶体化学、固体物理、材料科学、矿物学、宝石学等专业人才的需要，本书注意跟踪世界最新科研成果，总结学科新理论知识，反映学科前沿新成就，同时也体现了作者多年来的科研成果。

本书力求做到理论严谨、结构合理、文字精练、图件清楚，从物质结构的基础理论、基本分类规则和现代测试分析方法上系统地阐述了传统晶体化学向现代晶体化学发展的科学进程，展望了 21 世纪现代晶体化学发展的必然趋势，适应新时代对科学技术人才的要求。

全书包括前言、正文十四章以及参考文献，最后由陈敬中负责定稿。

正文十四章包括：第一章绪论（由陈敬中执笔），内容有晶体学、晶体结构、准晶结构、晶体化学研究与发展、纳米材料晶体化学、物质结构对称新理论。第二章晶体几何学理论（由陈敬中执笔），内容有对称操作、点群、空间格子（点阵）、空间群。第三章倒易点阵及晶体衍射方向（由陈敬中执笔），内容有布拉格定律、倒易点阵、正点阵与倒易点阵的指数变换、六方晶系的指数变换、晶系中正点阵与倒易点阵的单胞参数及晶体学公式。第四章晶体化学基本原理（由陈敬中、陈瀛执笔），内容有晶体化学研究、晶体化学基础、晶体结构变异。第五章晶体生长与晶体合成（由夏华、陈敬中执笔），内容有晶体生长基本理论、晶体生长实验方法。第六章晶体结构缺陷（由陈敬中执笔），内容有晶体

中的缺陷、点缺陷、位错（线缺陷）、面缺陷、晶体表面和界面、晶体缺陷的研究方法。第七章准晶体学基础（由龙光芝、陈瀛、陈敬中执笔），内容有群论基础、晶体与准晶体中点群及极赤投影图、晶体学与准晶体学点群的母子群关系（60 个点群的“家谱”）、纳米微粒多重分数维准晶结构模型。第八章单质、氧化物及类似物的晶体化学（由陈敬中执笔），内容有单质及类似物的晶体化学、氧化物及类似物的晶体化学、复杂氧化物的晶体化学。第九章硅酸盐晶体化学（由陈敬中执笔），内容有硅酸盐矿物的化学组成、硅酸盐的晶体结构特征、硅酸盐矿物的分类、硅酸盐中过渡性晶体结构。第十章配合物晶体的设计与合成（由夏华、陈敬中执笔），内容有常规的溶液法、扩散法、水热及溶剂热法。第十一章几种新颖配合物的晶体化学（由王贤文、陈瀛、陈敬中执笔），内容有功能配位化学研究的前沿方向、功能金属 - 有机框架化合物的结构性质——拓扑图形、四氮唑配体构筑的蜂巢状（$4^3 6^3$）拓扑构型荧光锌（Ⅱ）二维金属 - 有机框架、镧系金属 - 有机框架（3，4）- 结点和（4，5）- 结点新型化合物及性能、四核锰（Ⅱ）簇构造的新型 BN 拓扑金属 - 有机框架化合物、基于柔性两性离子配体的新颖手性二重穿插 dia 拓扑构型三维金属 - 有机框架化合物、多元配合物的晶体化学研究意义。第十二章纳米材料晶体化学（由陈瀛、陈敬中执笔），内容有纳米晶体、纳米晶体的多面体形态、纳米晶体的自组装、粒子的溶液相自组装、纳米自组装技术、自组装的纳米晶体性能、模板辅助纳米自组装。第十三章晶体的 X 射线分析（由陈敬中、王贤文、陈瀛执笔），内容有 X 射线分析基础、晶体对 X 射线的衍射、晶体结构的 X 射线分析原理。第十四章晶体的显微分析（由陈敬中、陈瀛执笔），内容有电子光学基础、电子束和物质之间的相互作用、透射电子显微分析、扫描电子显微分析、扫描探针显微镜。

主要参考文献由宫斯宁、陈敬中整理编写。宫斯宁博士负责文字录入、图件整理、文献编辑、书稿校对和其他日常工作。

晶体化学是多种学科专业的基础，与固体物理学、结构化学、配位化学、材料科学、矿物学、宝石学、晶体学、准晶体学、晶体合成、晶体结构、纳米科技、纳米材料学、现代测试分析等学科密切相关。因此，编写一本与时俱进的晶体化学教材是非常必要的。在编写本书的过程中，作者们力求做到：内容符合多种学科教学要求，符合学生认识科学的基本规律，富有启发性，有利于学生能力的培养；结构完整合理，理论和实例配合适当；理论论证科学准确，公式推导及运算正确，结合学科发展联系实际；系统表述教学基本内容，符合学科内在规律；能及时、恰当、准确地反映国内外先进成果，学术思想观点正确，有利于弘扬民族科学文化，体现唯物辩证法；逻辑性强，利于学生素质的提高与培养；内容结构、体系安排均具有明显的特点和一些创新；文字规范，

语言流畅，图文配合得体，图形、符号、单位符合国家标准。

本书的出版得到中国地质大学（武汉）研究生培养模式与教学改革项目和教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心项目的联合资助。在此表示衷心的感谢！

陈敬中

2010 年 2 月



内 容 简 介

本书是在教育部研究生工作办公室推荐的研究生教材《现代晶体化学——理论与方法》一书的基础上，与时俱进修改补充完善而成的。

全书共有十四章。系统介绍了晶体化学的形成和发展，晶体几何学理论，倒易点阵及晶体衍射方向，晶体化学基本原理，晶体生长与晶体合成，晶体结构缺陷，准晶体学基础，单质、氧化物及类似物的晶体化学，硅酸盐晶体化学，配合物晶体的设计与合成，几种新颖配合物的晶体化学，纳米材料晶体化学，晶体的X射线分析，晶体的显微分析等。内容安排符合教学要求，富有启发性，有利于学生素质、能力的培养和提高；理论论证科学，实践性也很强，及时、准确地反映了国内外的先进成果。

本书适合结晶矿物学、晶体化学、材料科学、应用化学、应用物理等专业的本科生和研究生学习，也可供有关专业的教学和科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代晶体化学/陈敬中等编著.—北京：科学出版社，2010
(现代化学基础丛书：20)
ISBN 978-7-03-027389-5
Ⅰ.①现… Ⅱ.①陈… Ⅲ.①晶体化学 Ⅳ.①O74

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第077901号

责任编辑：周巧龙 刘 冉／责任校对：朱光光
责任印制：钱玉芬／封面设计：王 浩

科学出版社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com
西源印刷厂 印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2010年5月第 一 版 开本：B5（720×1000）
2010年5月第一次印刷 印张：26 3/4
印数：1—2 500 字数：520 000

定价：68.00元